

Yamaguchi et al
Appn 10/046,710
Q 77132 2
20f2

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年11月 1日

出願番号

Application Number:

特願2002-319504

[ST.10/C]:

[JP2002-319504]

出願人

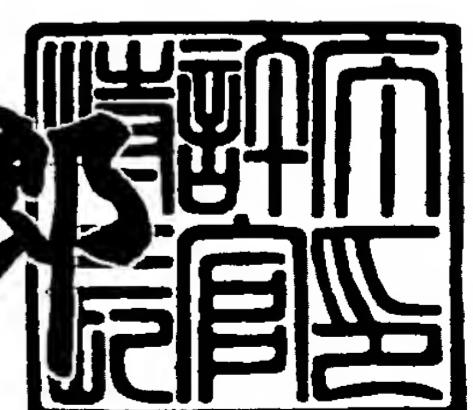
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一



出証番号 出証特2003-3041200

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P154996
 【提出日】 平成14年11月 1日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 G03F 7/004
 C23F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業
 株式会社内

【氏名】 山口 訓史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業
 株式会社内

【氏名】 上谷 保則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業
 株式会社内

【氏名】 森馬 洋

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-244971

【出願日】 平成14年 8月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【ブルーフの要否】 要

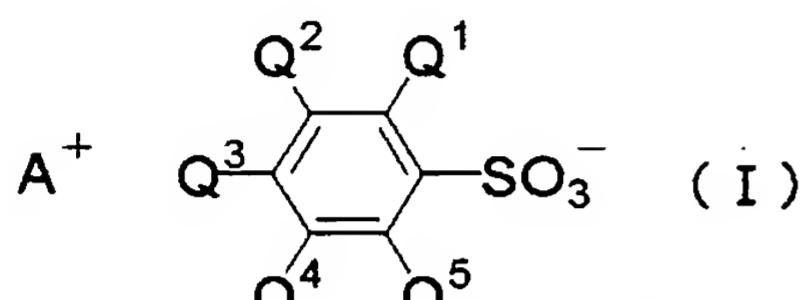
【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸発生剤及びレジスト組成物

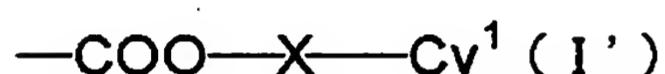
【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式(I)で示される塩。



(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～16個の分岐していてよいアルキル基、炭素数1～16個の分岐していてよいアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数6～12個のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、ニトロ基又は下式(I')で示される基を表す。ただし、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 のうち少なくとも一つは、下式(I')で示される基である。 A^+ は、対イオンを表す。)



式中、Xは、アルキレン基、又はチオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでいてもよいアルキレン基を表し、 Cy^1 は、炭素数3～20個の脂環式炭化水素基を表す。)

【請求項2】

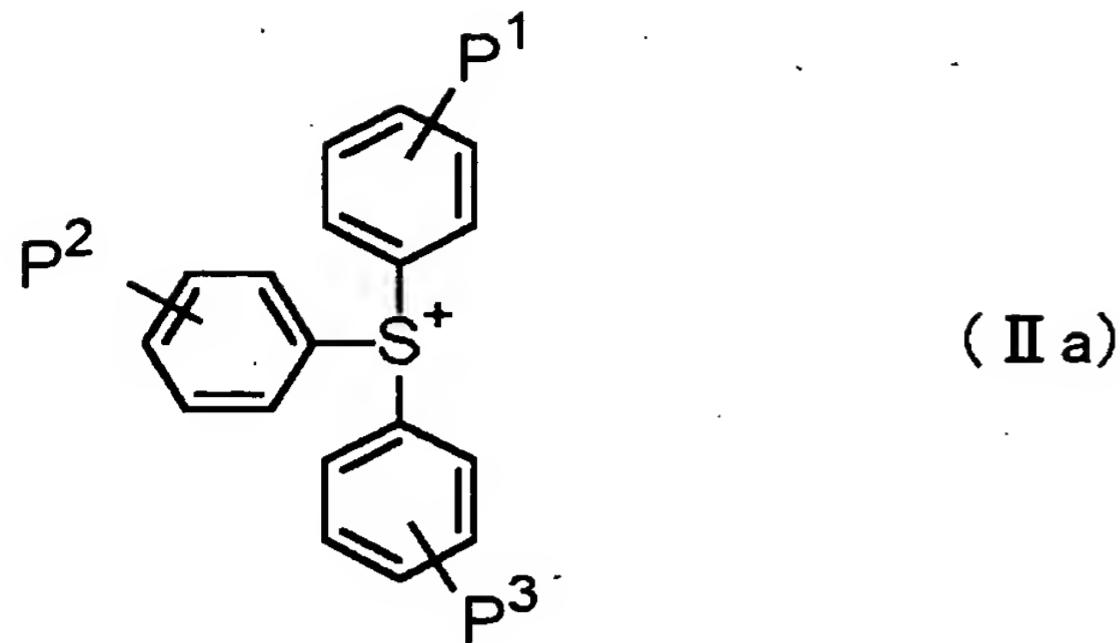
式(I')において、Xがアルキレン基である請求項1記載の塩。

【請求項3】

式(I')において、 Cy^1 がシクロヘキシル基、2-ノルボルニル基、1-アダマンチル基、又は2-アダマンチル基である請求項1又は2記載の塩。

【請求項4】

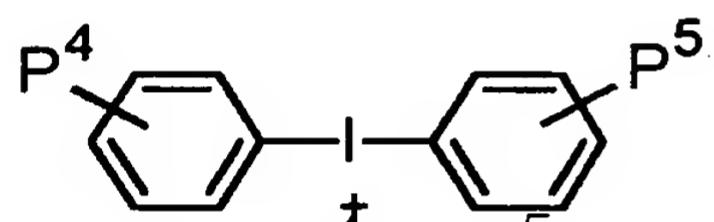
式(I)において、 A^+ が下式(IIa)である請求項1～3のいずれかに記載の塩。



(式中、P¹～P³は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)

【請求項5】

式(I)において、A⁺が下式(IIb)である請求項1～3のいずれかに記載の塩。



(式中、P⁴、P⁵は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)

【請求項6】

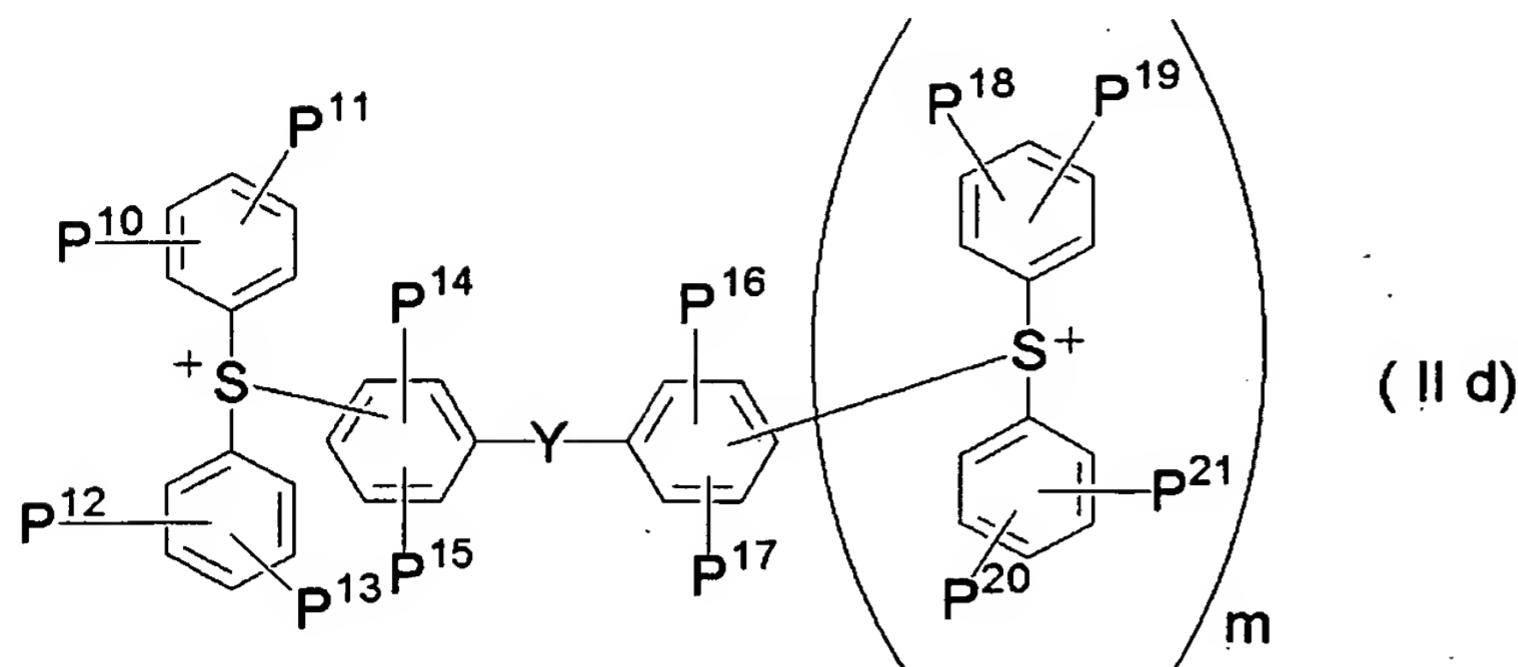
式(I)において、A⁺が下式(IIc)である請求項1～3のいずれかに記載の塩。



(式中、P⁶、P⁷は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はP⁶とP⁷とが結合して炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。P⁸が水素原子を表し、P⁹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又はP⁸とP⁹とが結合して脂環式炭化水素基を表す。)

【請求項7】

式(I)において、 A^+ が下式(II d)である請求項1～3のいずれかに記載の塩。



(式中、 $P^{10} \sim P^{21}$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。Yは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す。)

【請求項8】

酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び請求項1～7のいずれかに記載の塩を含有することを特徴とする化学增幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項9】

樹脂の全重合単位中に対して、酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10～80%である請求項8に記載の組成物。

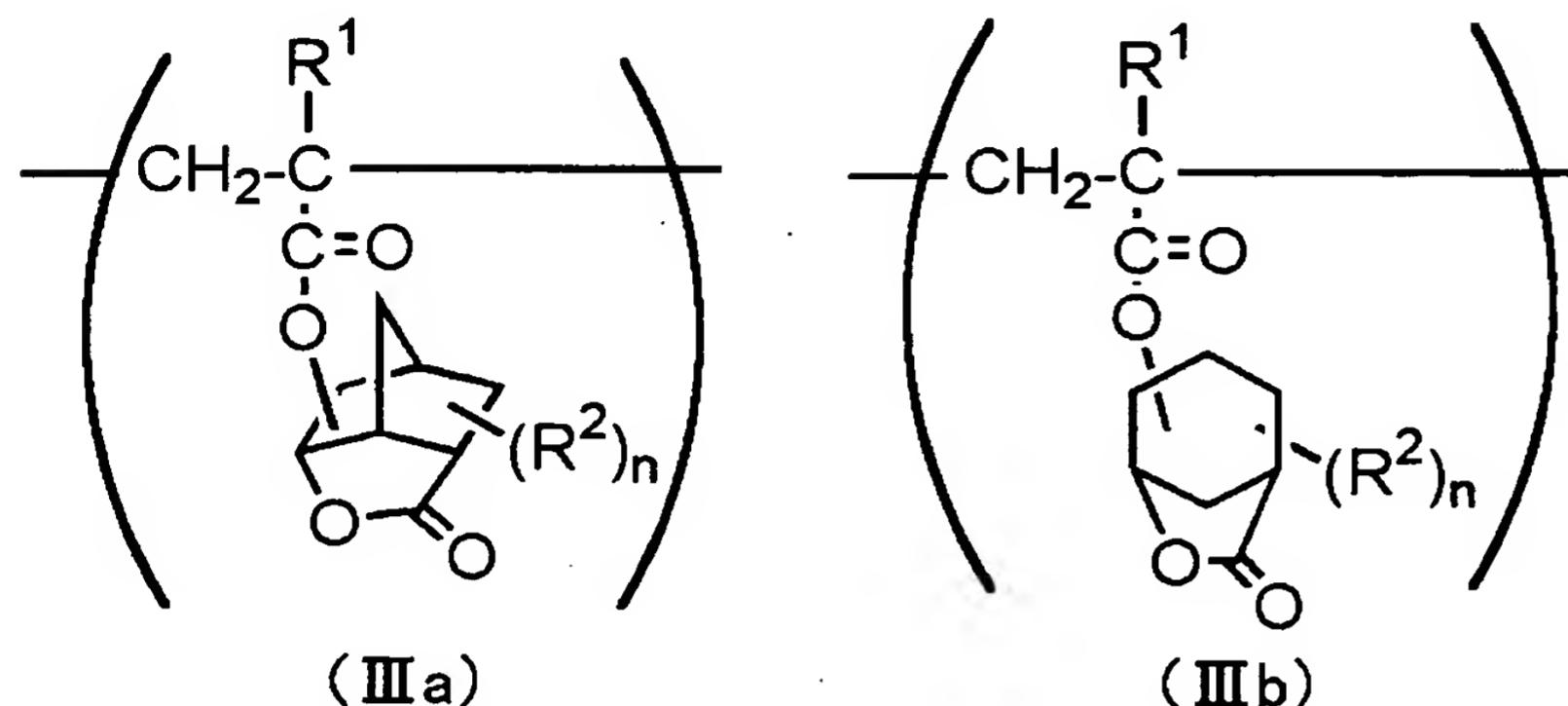
【請求項10】

樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル又は(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位である請求項8又は9に記載の組成物。

【請求項11】

樹脂が、酸に不安定な基を持つ重合単位のほかに、さらに、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、m-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合

単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、下式(IIIa)で示される重合単位及び(IIIb)で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種の重合単位を含有する請求項8~10のいずれかに記載の組成物。



(式中、 R^1 、 R^2 は、互いに独立に水素原子、メチル又はトリフルオロメチル又はハロゲンを表し、 n は、1~3の整数を表す。)

【請求項12】

樹脂が、さらに2-ノルボルネンから導かれる重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物から導かれる重合単位とを有する請求項9~11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】

さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項8~12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】

さらに、界面活性剤を含有する請求項8~13のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学增幅型レジストに使用される新規な塩及びその塩を含有するレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー（Rayleigh）の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436 nmのg線、波長365 nmのi線、波長248 nmのKrFエキシマレーザー、波長193 nmのArFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157 nmのF₂エキシマレーザーが有望視され、その後は波長13 nm以下の軟X線（EUV）が光源として提案されている。

【0003】

エキシマレーザー等の、g線、i線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等の塩から露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学增幅型レジストが用いられている。

【0004】

しかしながら、従来公知の化学增幅型レジスト組成物では、定在波の発生等によりラインエッジラフネスが生じる、すなわちパターン側壁の平滑性が低下する結果、線幅の均一性が悪くなるという問題点が生じる。

また、光感度が高く、露光後経時での変化の少ないポジ型感光性組成物として、エステル基を1個以上有するベンゼンスルホン酸等のアニオンを有する酸発生剤が有効である（例えば、特許文献1）が、ラフネスを改善することと、パターンの形状を改善することを両立させることは困難であった。

【0005】

【特許文献1】

特開平9-244234号公報（第1～4頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、化学增幅型レジストに使用される新規な塩、及びこれと樹脂成分とを含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した

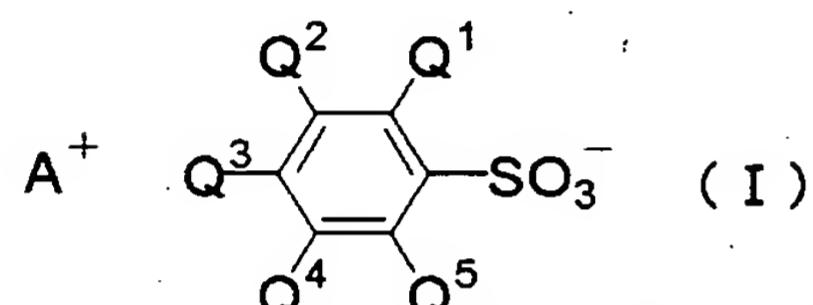
、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与え、かつパターンプロファイルの良好な化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0007】

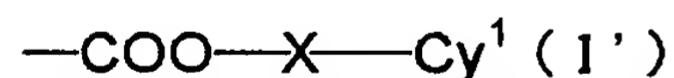
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意検討を加えた結果、特定のベンゼンスルホン酸アニオン誘導体を使用する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与え、かつパターンプロファイルが良好であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、〔1〕下式(I)で示される塩に係るものである。



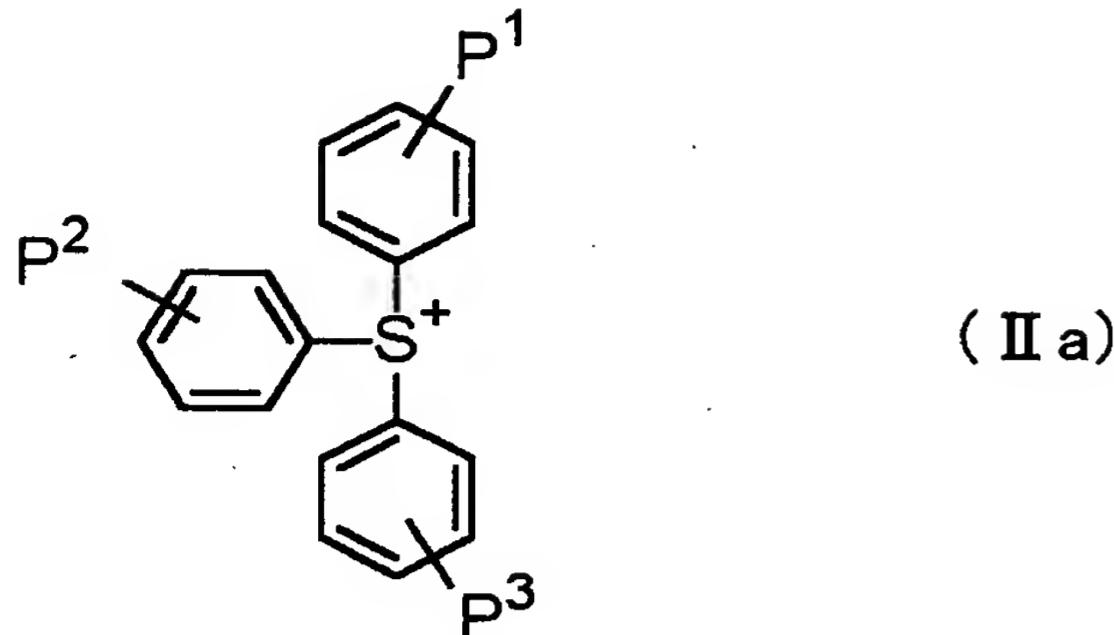
(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～16個の分岐していてよいアルキル基、炭素数1～16個の分岐していてよいアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数6～12個のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、ニトロ基又は下式(I')で示される基を表す。ただし、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 のうち少なくとも一つは、下式(I')で示される基である。 A^+ は、対イオンを表す。



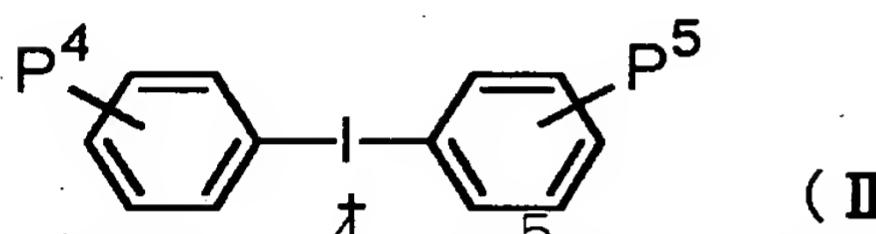
式中、Xは、アルキレン基、又はチオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでいても良いアルキレン基を表し、 Cy^1 は、炭素数3～20個の脂環式炭化水素基を表す。)

【0008】

また、本発明は、〔2〕前記式(I)において、 A^+ が下式(I I a)、(I I b)、(I I d)、又は下式(I I c)である塩に係るものである。



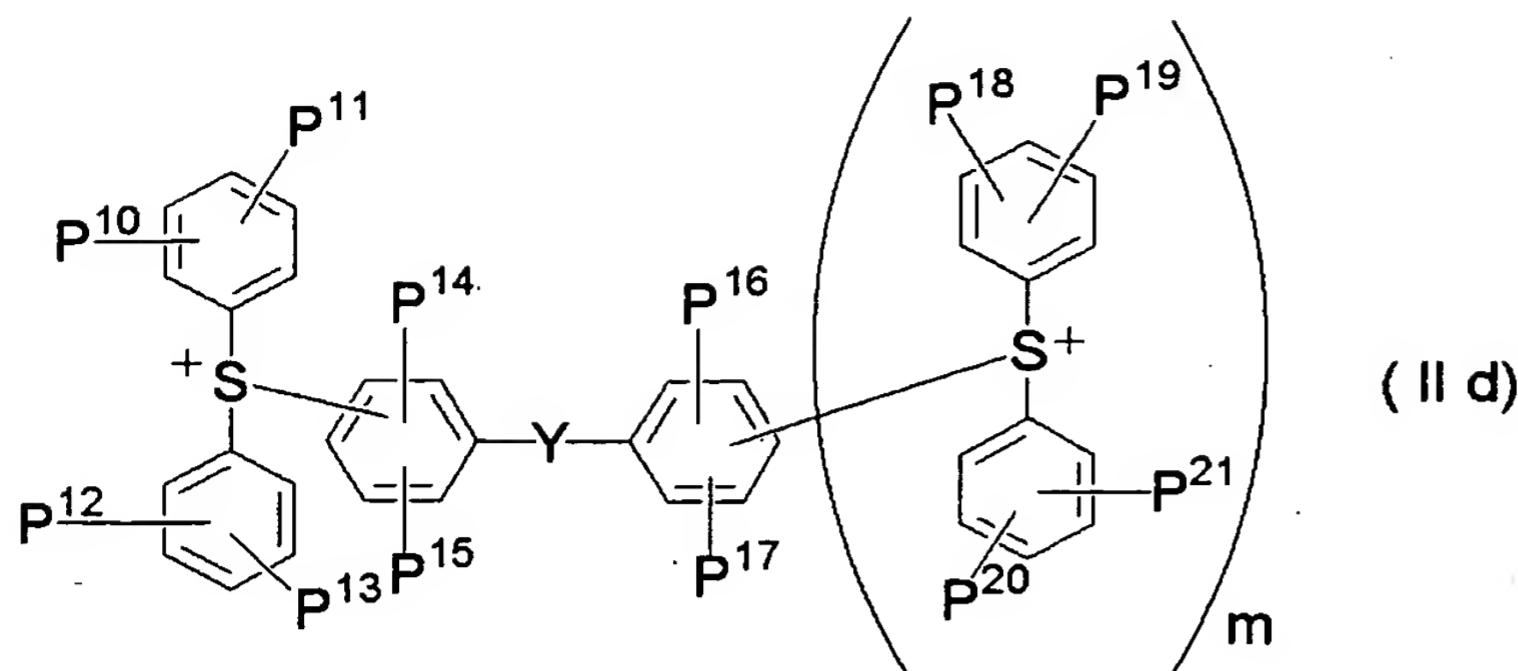
(式中、P¹～P³は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)



(式中、P⁴、P⁵は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)



(式中、P⁶、P⁷は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はP⁶とP⁷とが結合して炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の-C₂H₅-が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてよい。P⁸が水素原子を表し、P⁹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又はP⁸とP⁹とが結合して脂環式炭化水素基を表す。)



(式中、 $P^{10} \sim P^{21}$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。Yは、硫黄原子又は酸素原子を表す。mは、0又は1を表す)

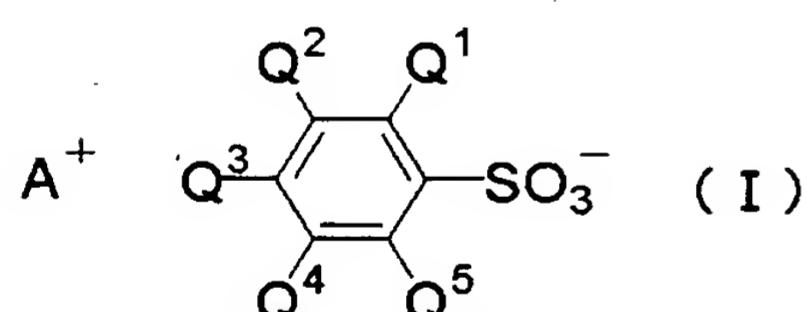
【0009】

さらに、本発明は、〔3〕酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び前記の〔1〕又は〔2〕記載の塩を含有する化学增幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。

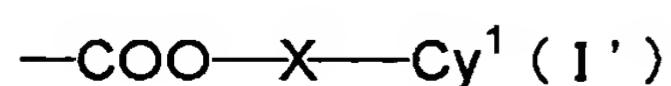
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の塩は、下式(I)で示されるものである。



(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～16個の分岐していくてもよいアルキル基、炭素数1～16個の分岐していくてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数6～12個のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、ニトロ基又は下式(I')で示される基を表す。ただし、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 のうち少なくとも一つは、下式(I')で示される基である。 A^+ は、対イオンを表す。



式中、Xは、アルキレン基、又はチオエーテル結合もしくはエーテル結合を含

んでいても良いアルキレン基を表し、 C_y^1 は、炭素数3～20個の脂環式炭化水素基を表す。)

炭素数1～16の分岐していくてもよいアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基などが挙げられる。

炭素数1～16の分岐していくてもよいアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソペンチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素数6～12個のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

炭素数7～12のアラルキル基としては、ベンジル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基などが挙げられる。

【0011】

また、式(I')で示される基は、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 のうち、2個以上含まれる場合は、その基のX及び C_y^1 は、それぞれ独立に選択することができる。

【0012】

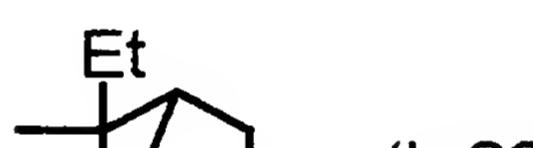
Xとしては、次のようなものが挙げられる。

- CH₂- (a-1)
- CH₂-CH₂- (a-2)
- CH₂-CH₂-CH₂- (a-3)
- CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (a-4)
- CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- (a-5)
- CH₂-CH₂-CH₂-CH₂CH₂-CH₂- (a-6)
- CH₂-CH₂-CH₂-CH₂CH₂-CH₂-CH₂- (a-7)
- CH₂-O- (a-8)
- CH₂-O-CH₂- (a-9)
- CH₂-O-CH₂-CH₂- (a-10)
- CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- (a-11)
- CH₂-S- (a-12)
- CH₂-S-CH₂- (a-13)
- CH₂-S-CH₂-CH₂- (a-14)
- CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂- (a-15)

上記式において、好ましくは(a-1)～(a-7)のアルキレン基が挙げられる。

【0013】

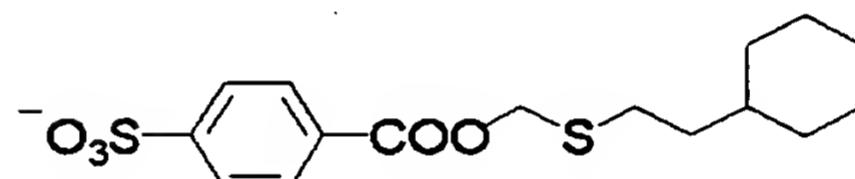
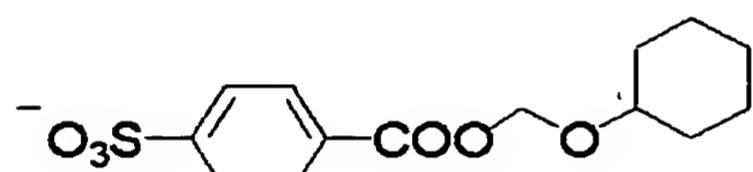
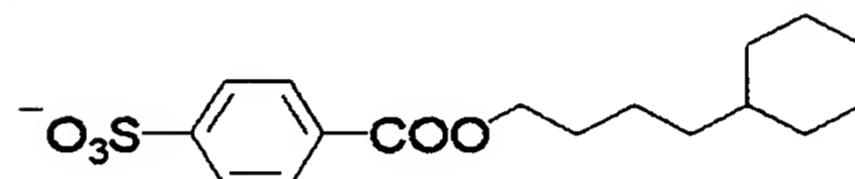
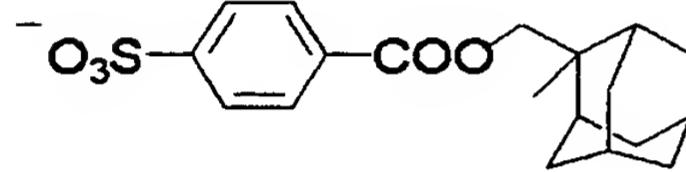
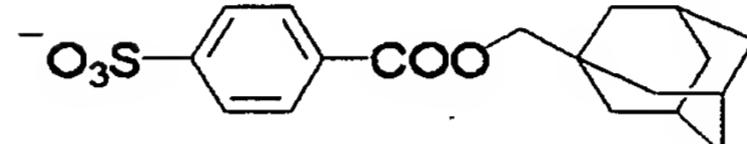
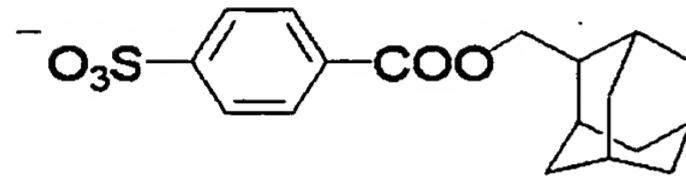
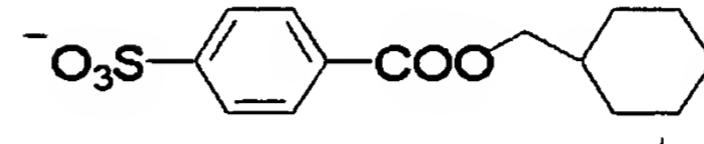
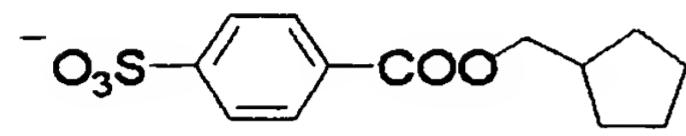
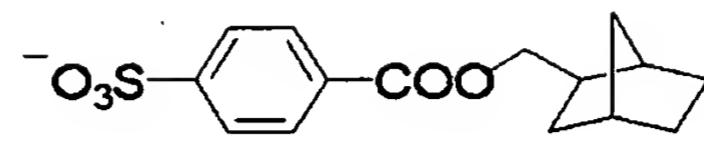
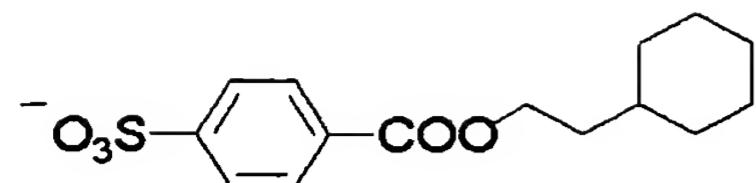
Cy¹としては、次のようなものが挙げられる。



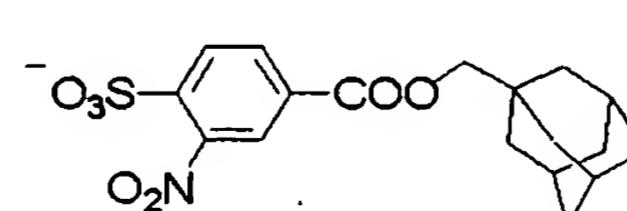
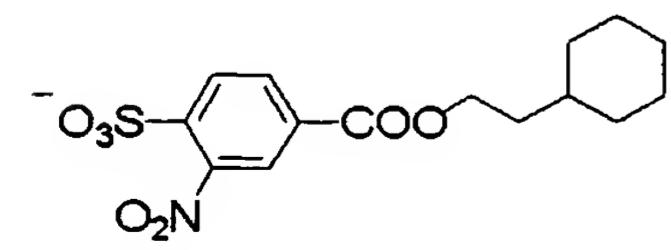
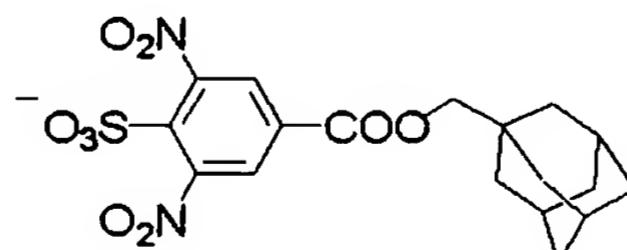
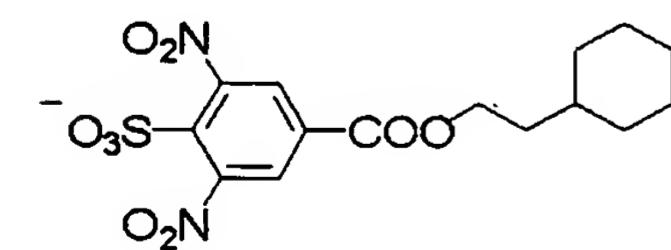
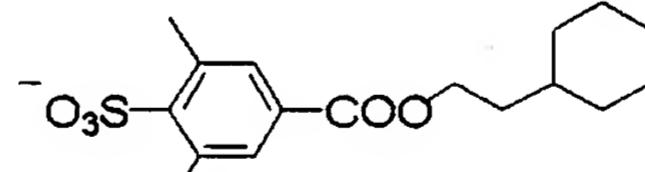
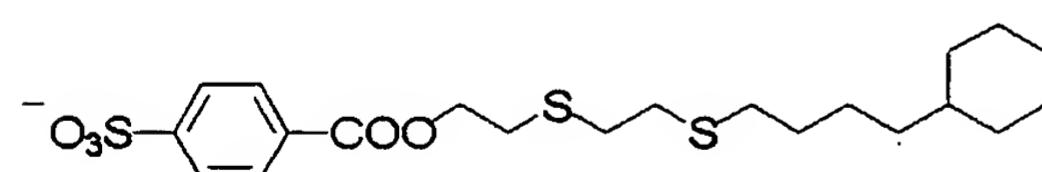
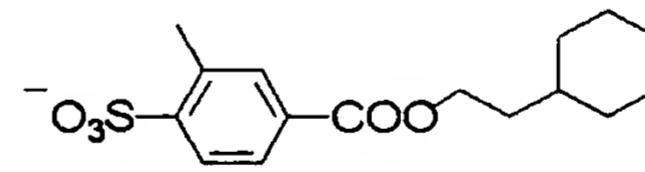
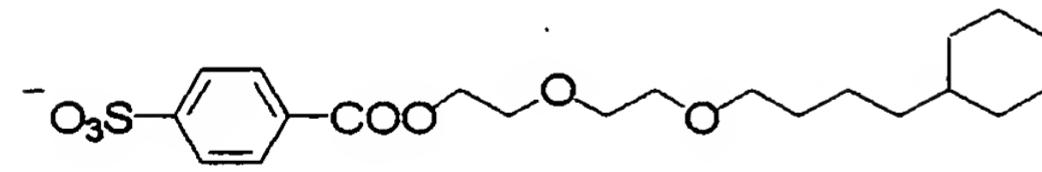
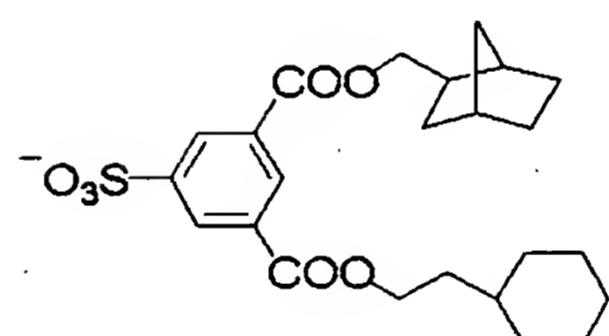
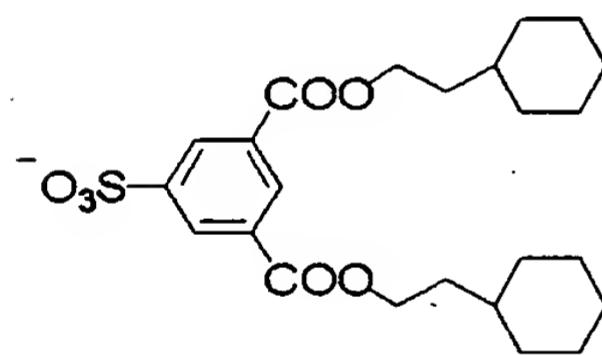
上記式において、好ましくはシクロヘキシル基（b-4）、2-ノルボルニル基（b-21）、1-アダマンチル基（b-24）、2-アダマンチル基（b-23）が挙げられる。

【0014】

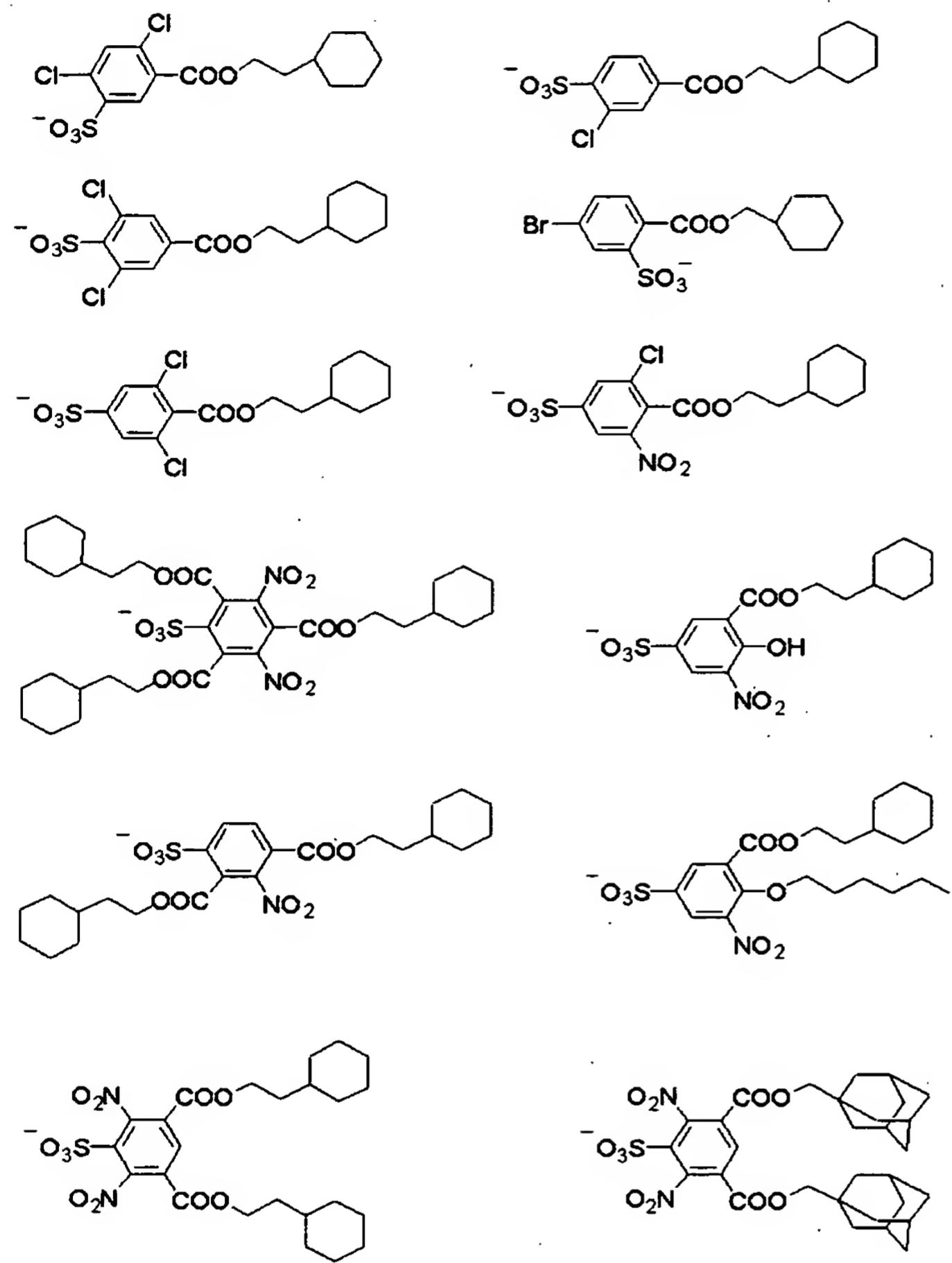
また、式（I）で表される塩において、アニオン部の具体的な例としては、次のようなイオンを挙げることができる。



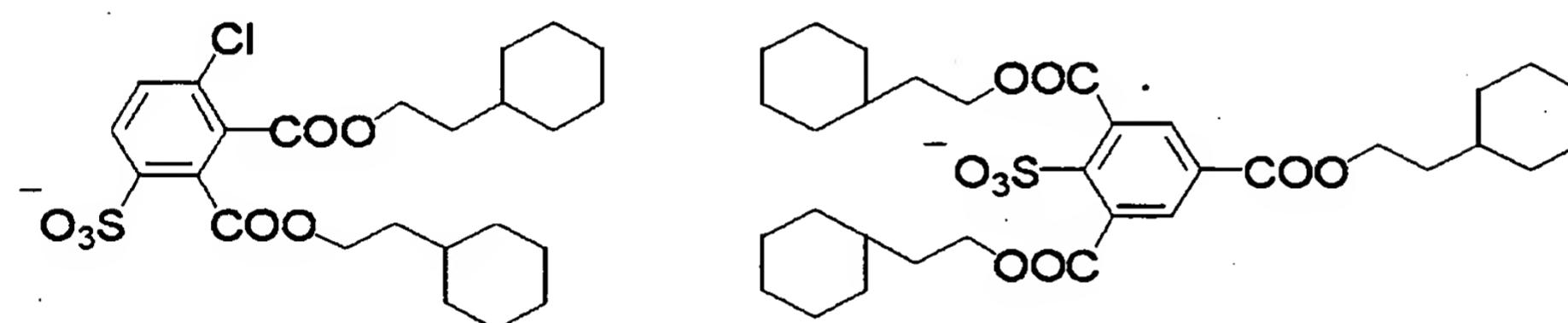
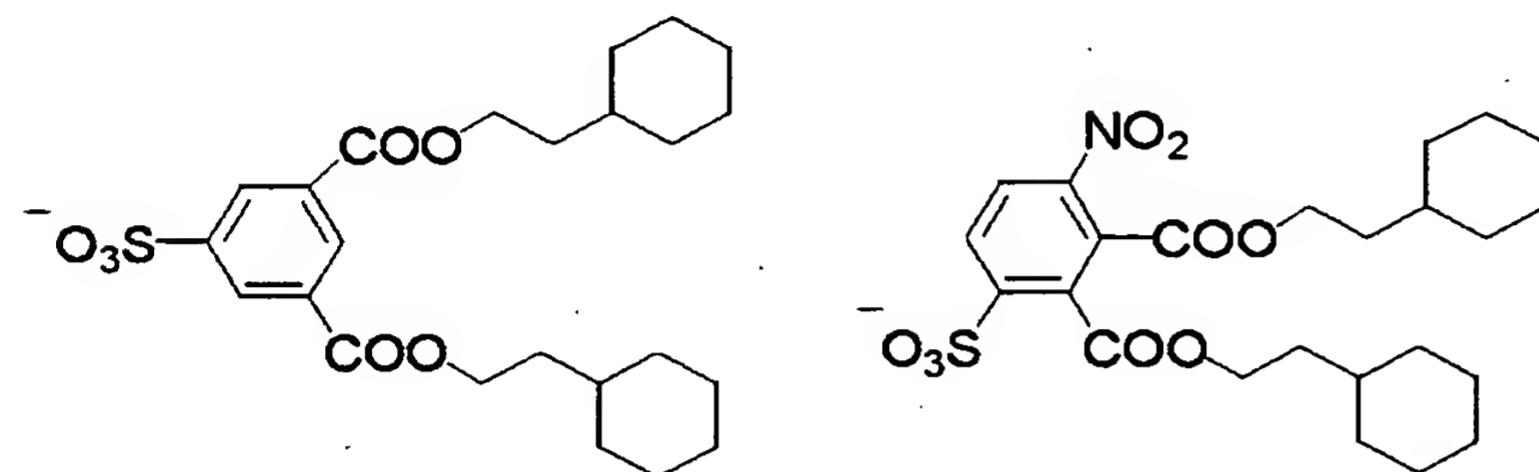
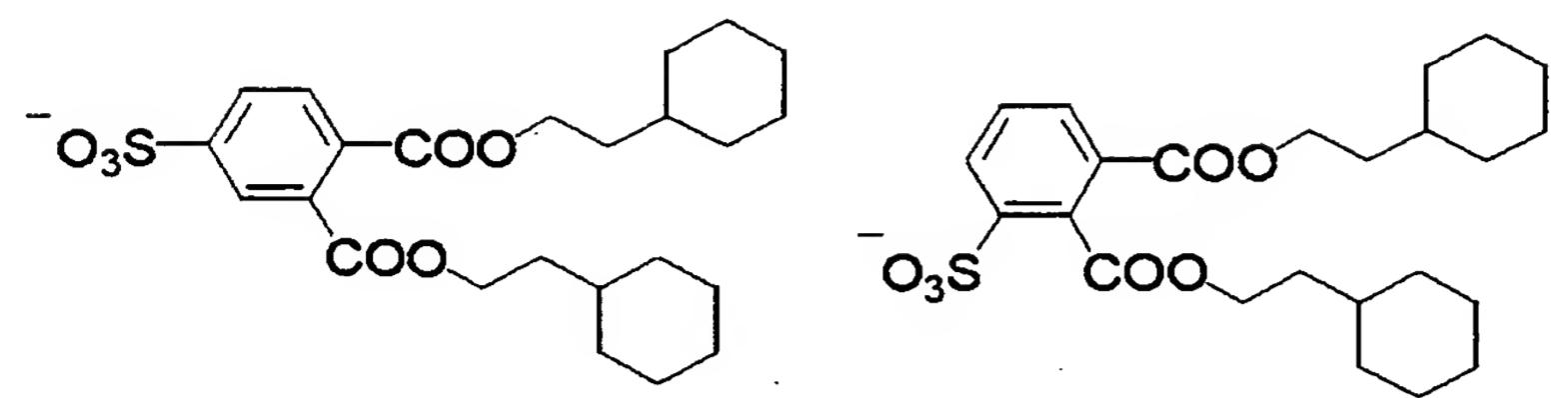
【0015】



【0016】

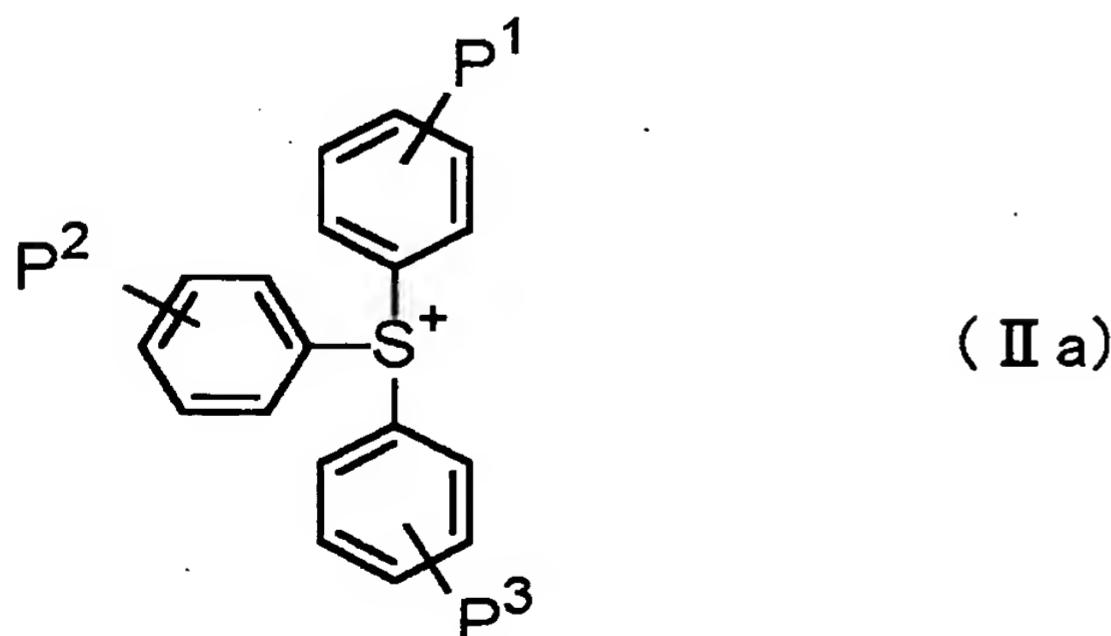


【0017】



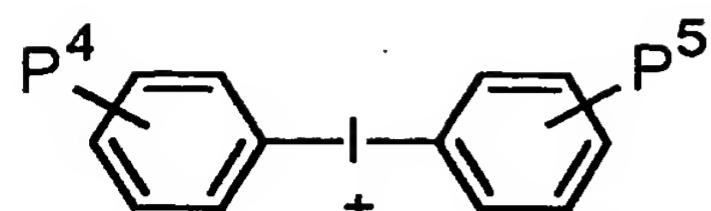
【0018】

また、本発明における前記式(I)で示される塩において、 A^+ は、対イオンを表し、 A^+ が下式(IIa)、(IIb)、(IIc)、又は(IIId)である塩が挙げられる。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)

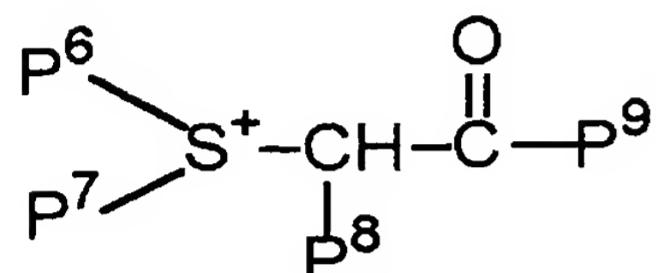
【0019】



(II b)

(式中、P⁴、P⁵は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)

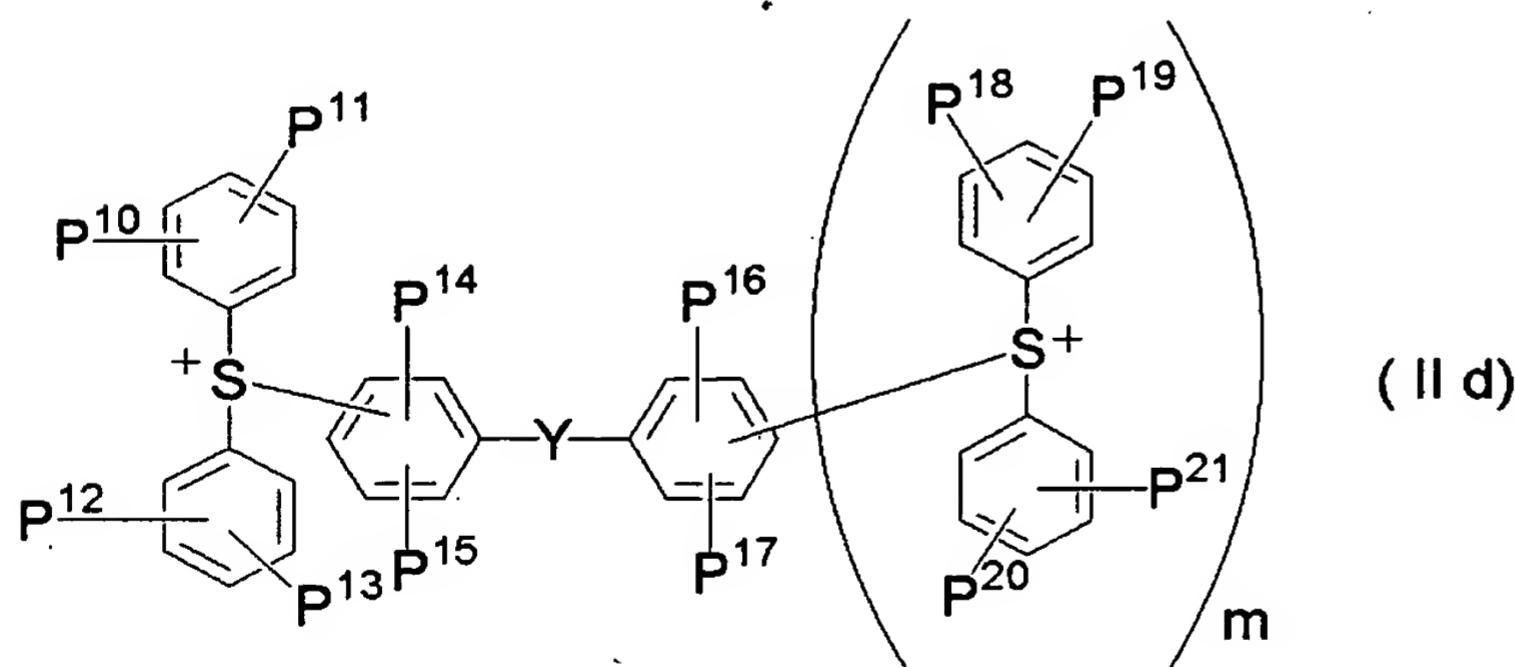
【0020】



(II c)

(式中、P⁶、P⁷は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はP⁶とP⁷とが結合して炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。P⁸が水素原子を表し、P⁹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又はP⁸とP⁹が結合して脂環式炭化水素基を表す。)

【0021】



(II d)

(式中、P¹⁰～P²¹は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。Yは硫黄原子もしくは酸素原子を表す。mは0又は1を表す)

【0022】

式(I I a)において、P¹、P²、P³は、互いに独立に水素原子、水酸基

、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。

式(I I b)において、P⁴及びP⁵は、互いに独立に水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。

P¹、P²、P³、P⁴及びP⁵の具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

【0023】

また、(I I c)において、P⁶、P⁷は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又は炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の—CH₂—が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。

P⁸が水素原子を表し、P⁹が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、置換されていても良い芳香環基を表すか、又はP⁸とP⁹が結合して脂環式炭化水素基を表す。

具体的な炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、また炭素数3～10のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

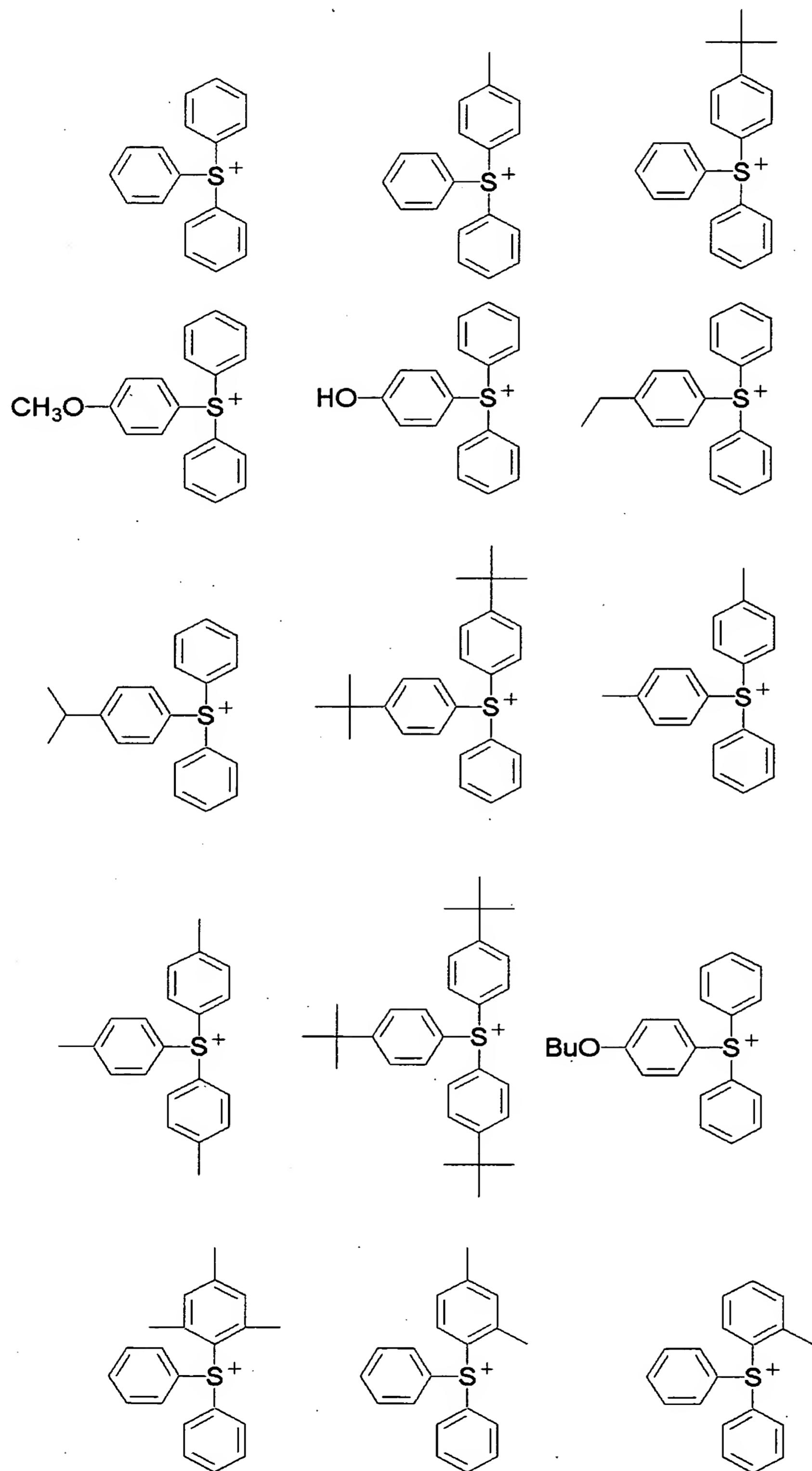
【0024】

また、(I I d)において、P¹⁰～P²¹は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。該アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合には直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、などが挙げら

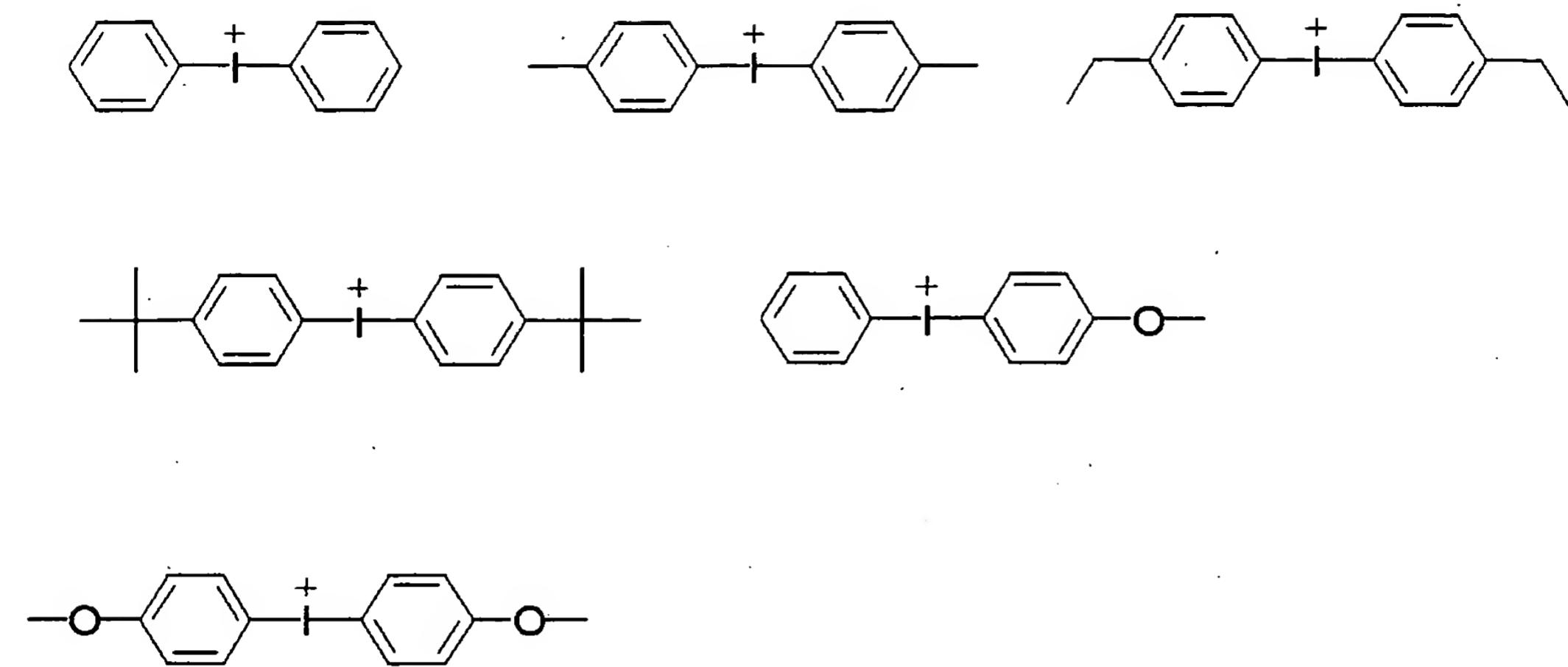
れ、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシなどが挙げられる。Yは硫黄原子もしくは酸素原子を表す。mは0又は1を表す。

【0025】

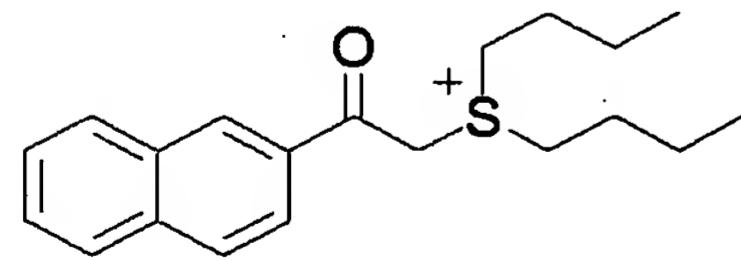
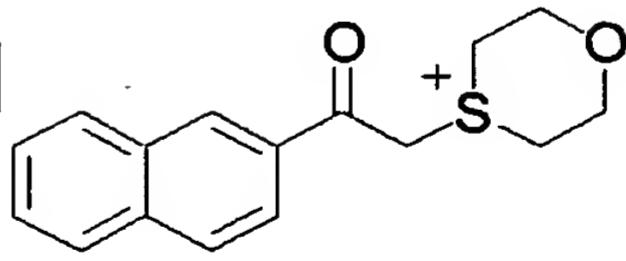
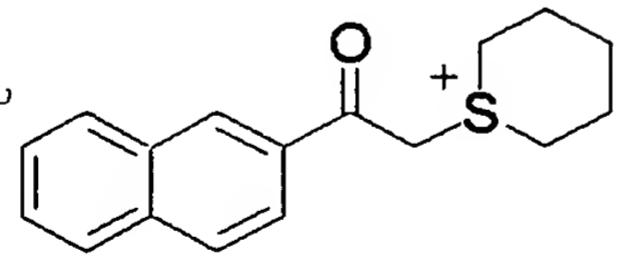
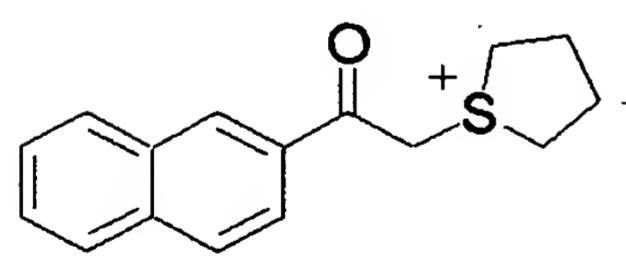
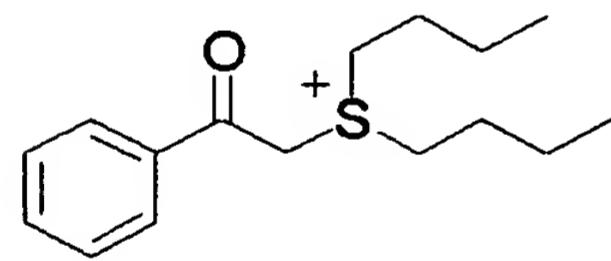
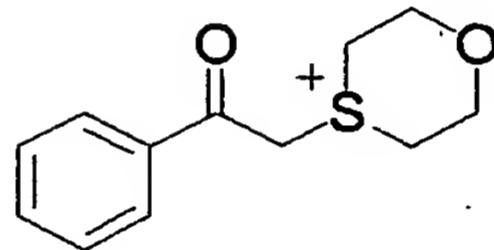
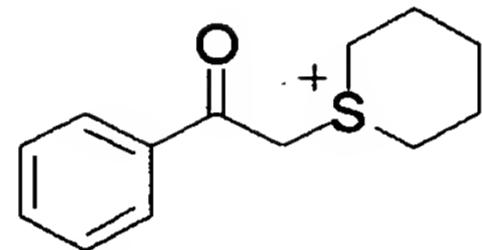
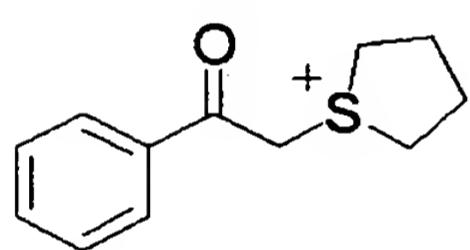
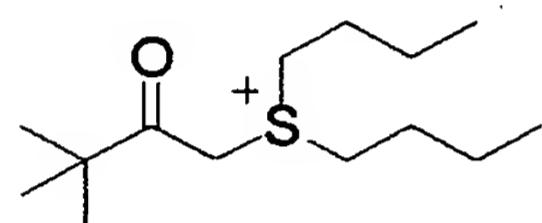
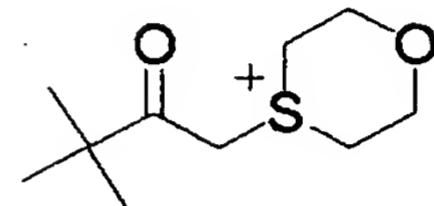
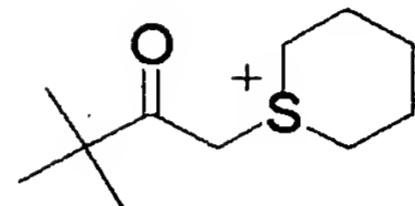
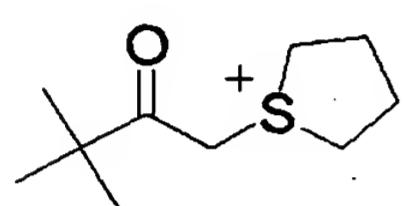
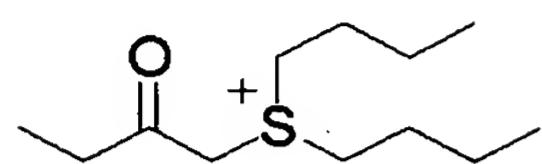
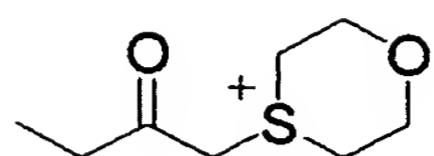
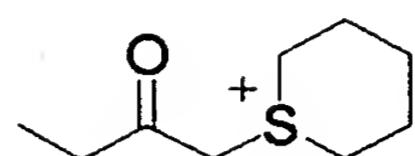
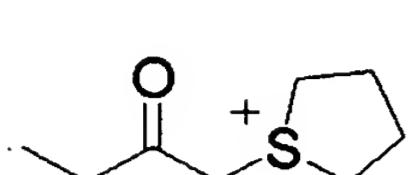
本発明の式(I)で示される塩において、 A^+ で示される対イオンの具体的な例としては、次のようなイオンを挙げることができる。



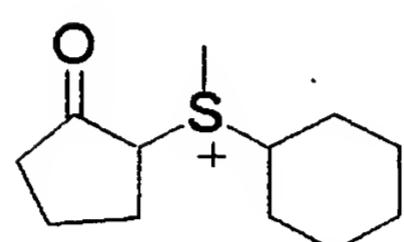
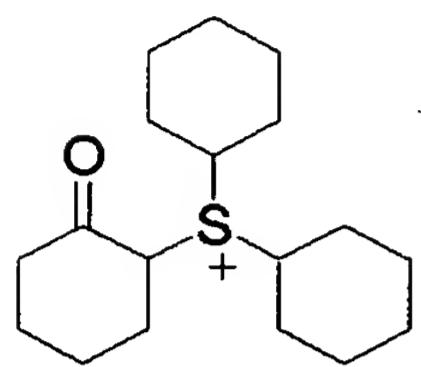
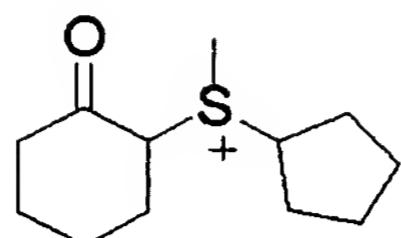
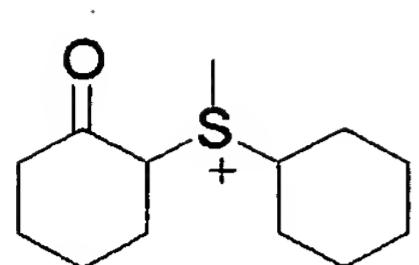
【0026】



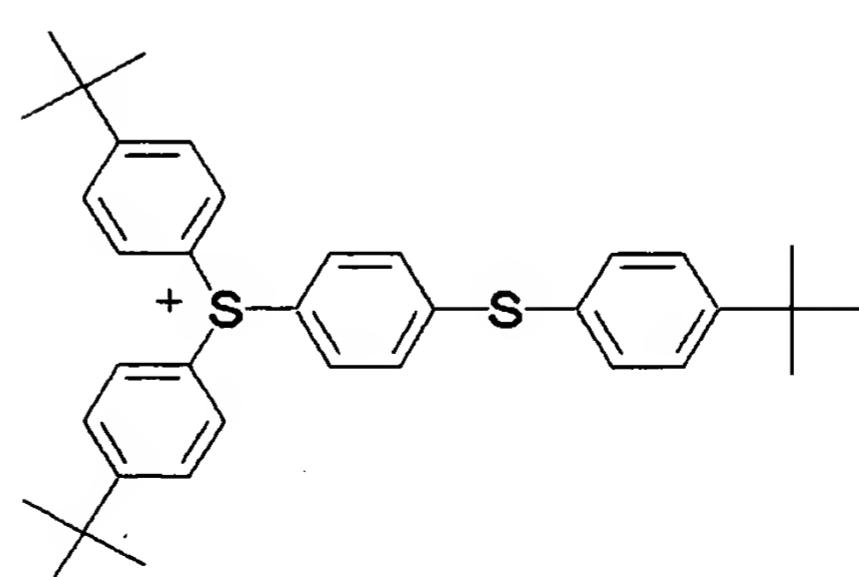
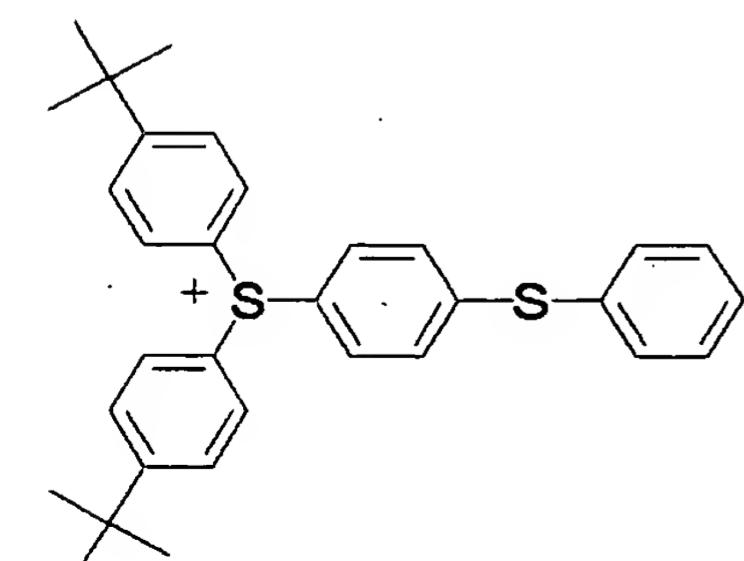
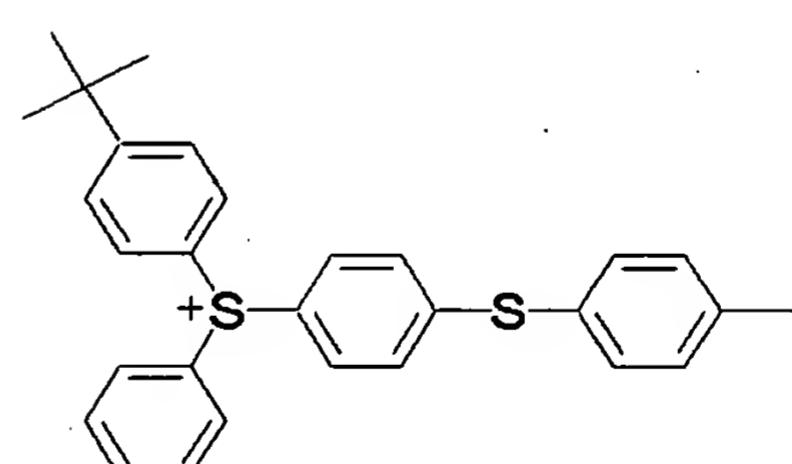
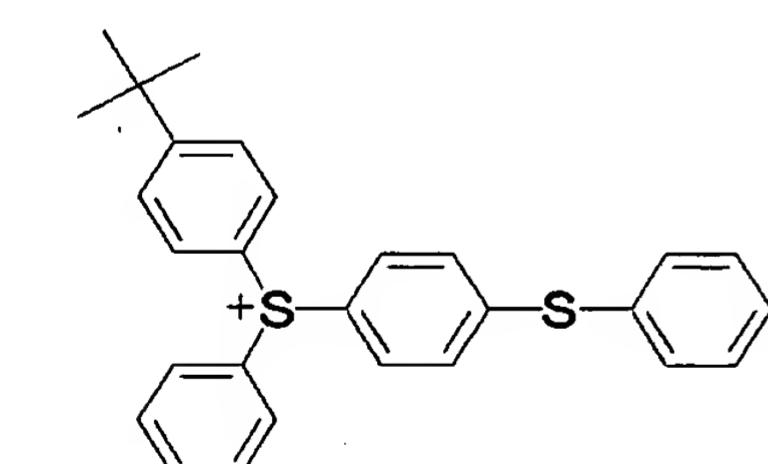
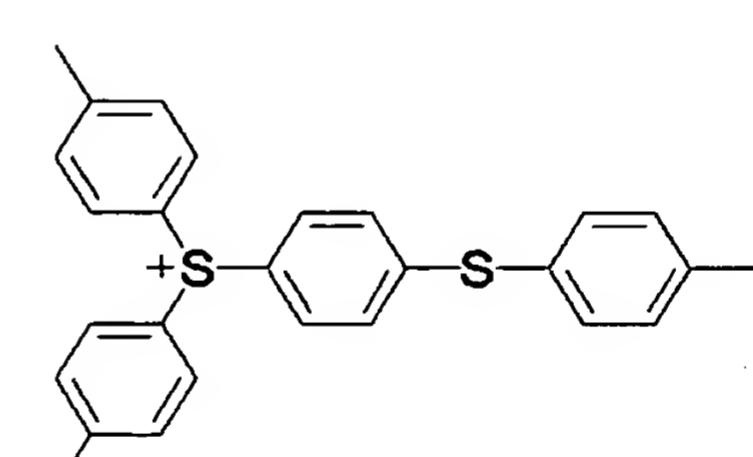
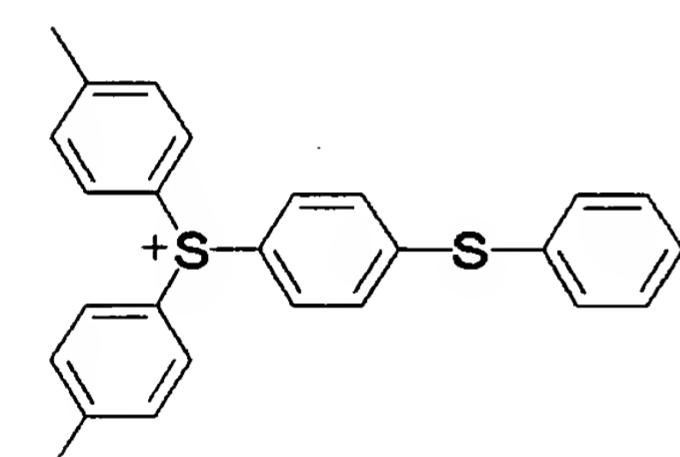
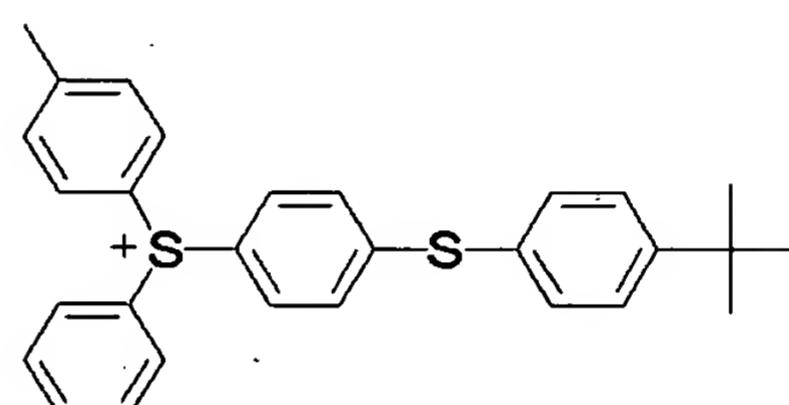
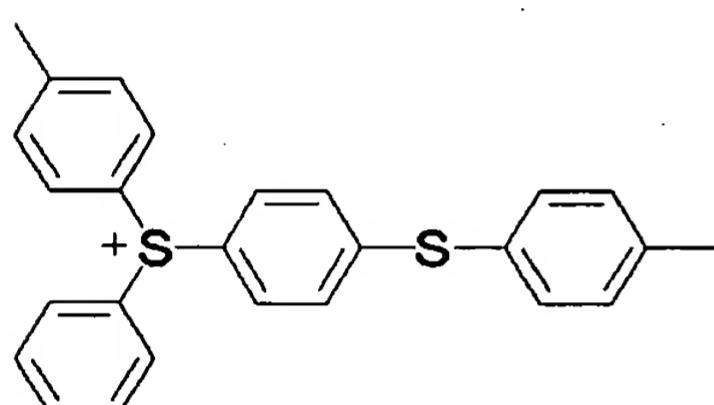
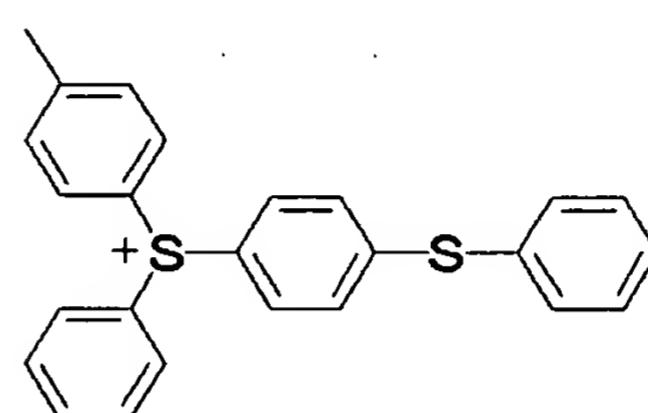
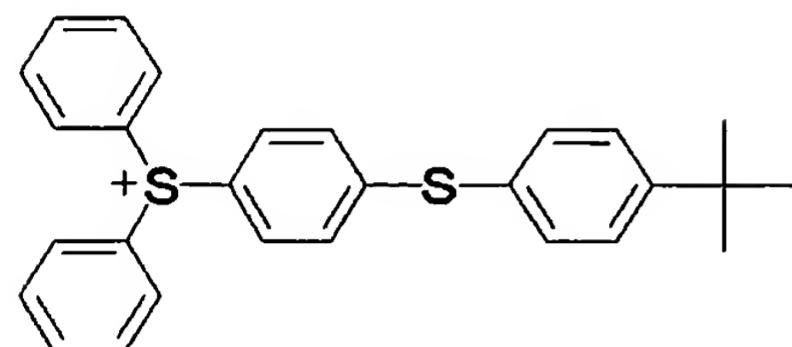
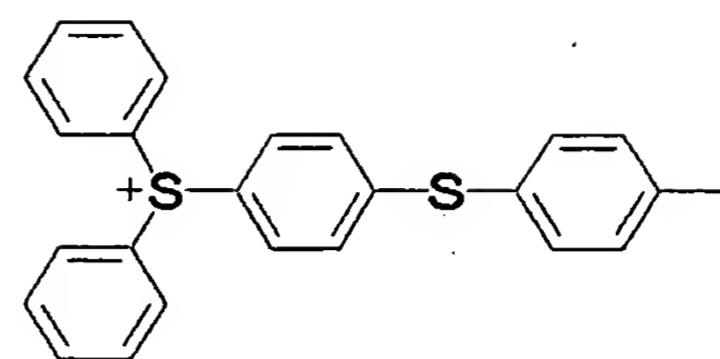
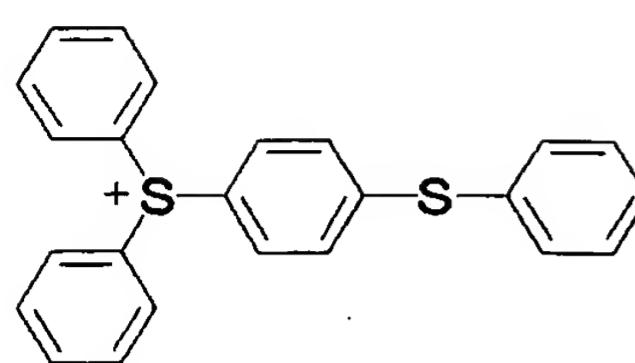
【0027】



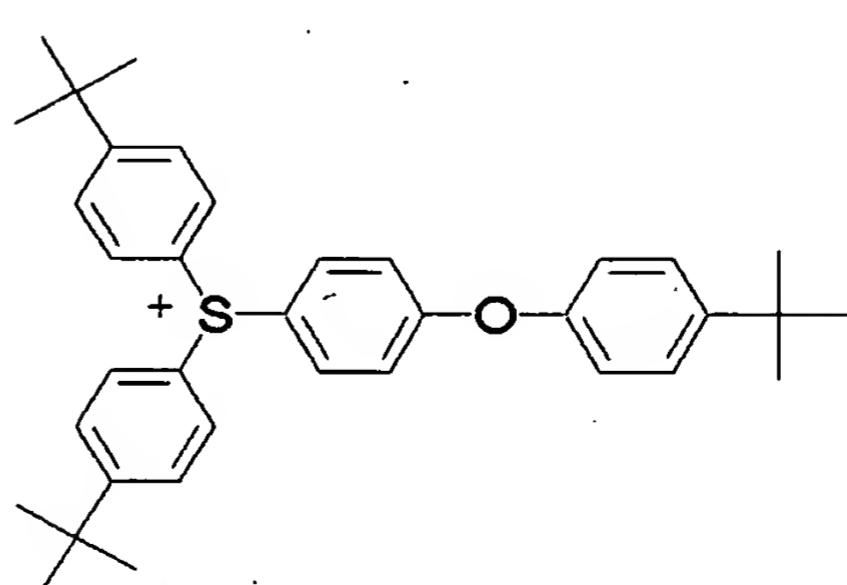
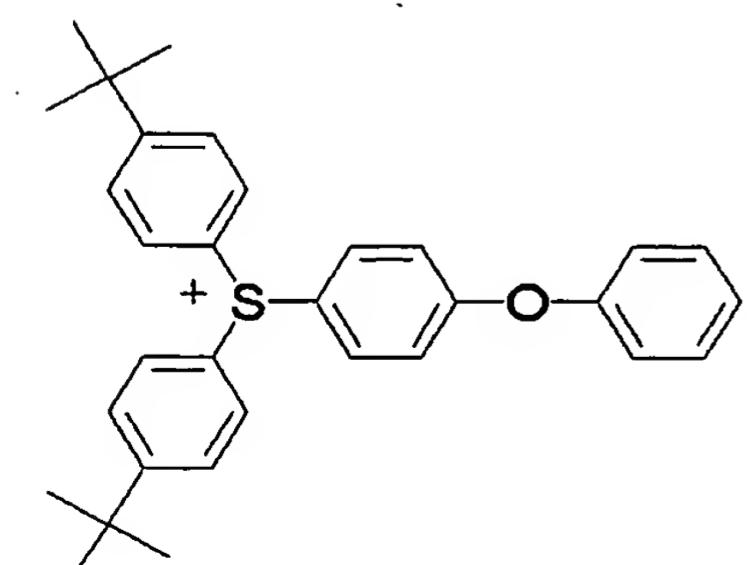
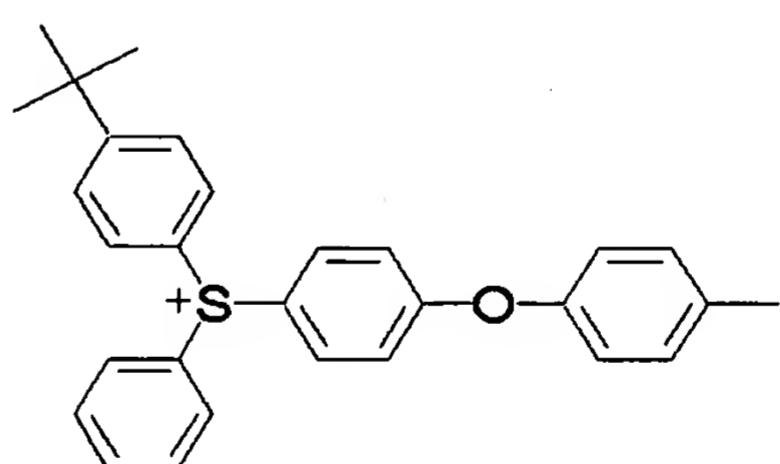
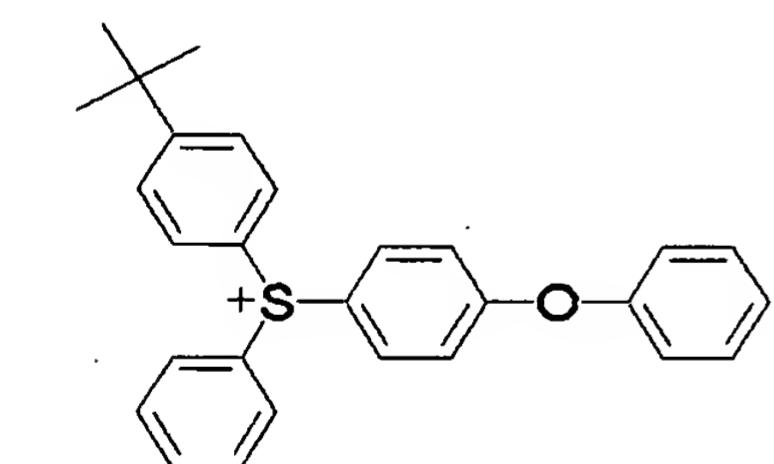
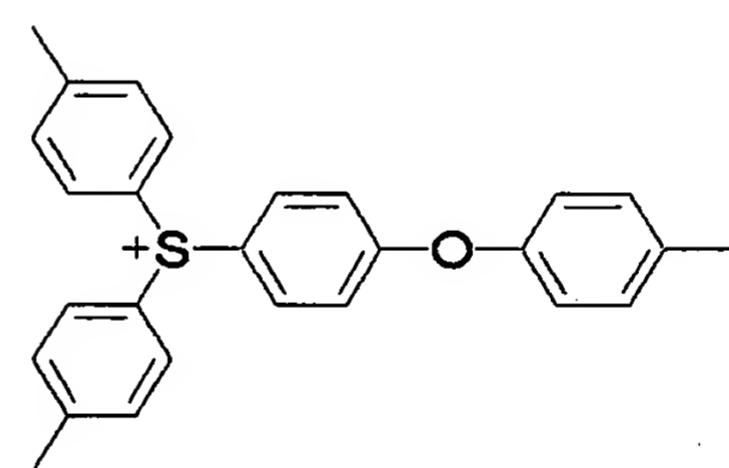
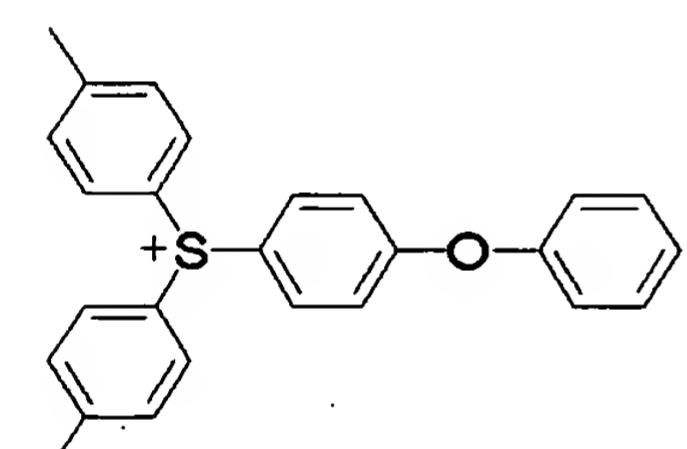
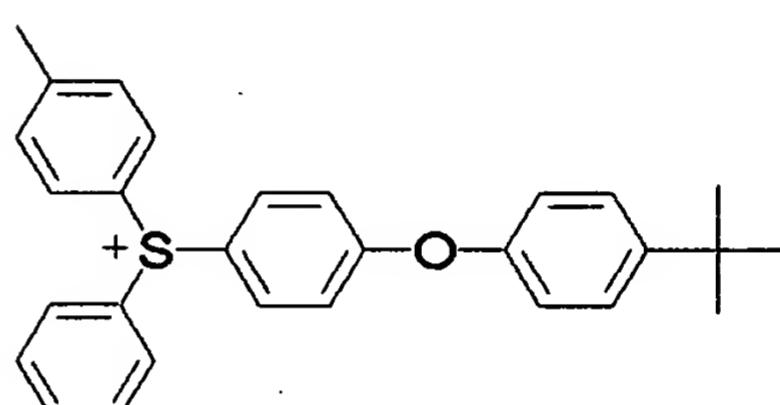
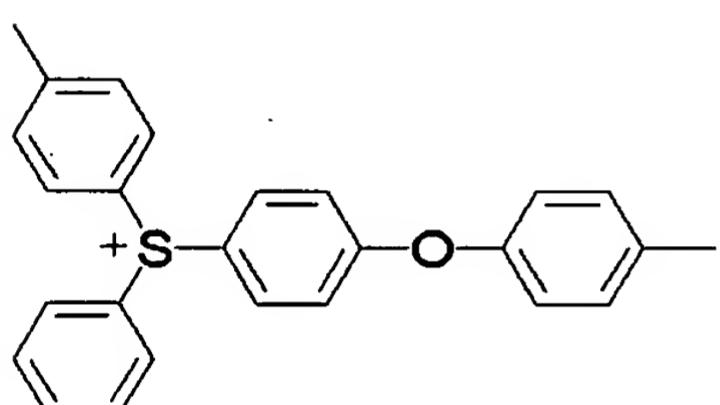
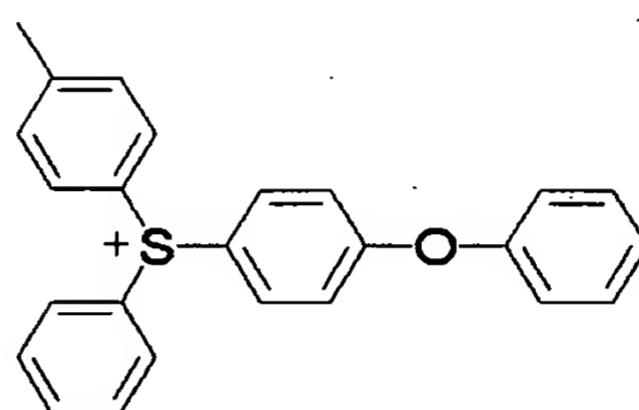
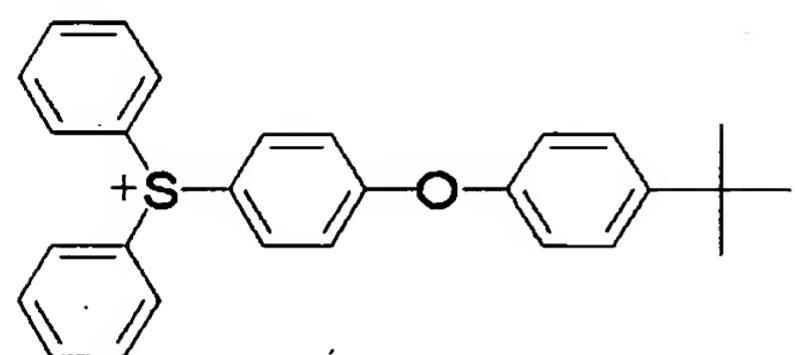
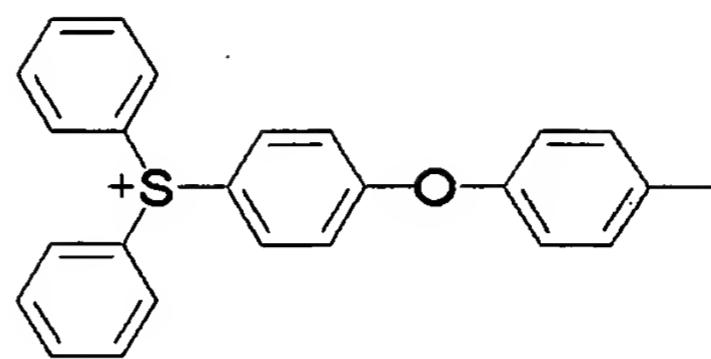
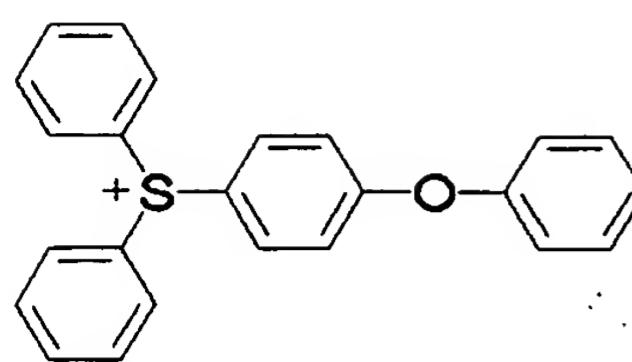
【0028】



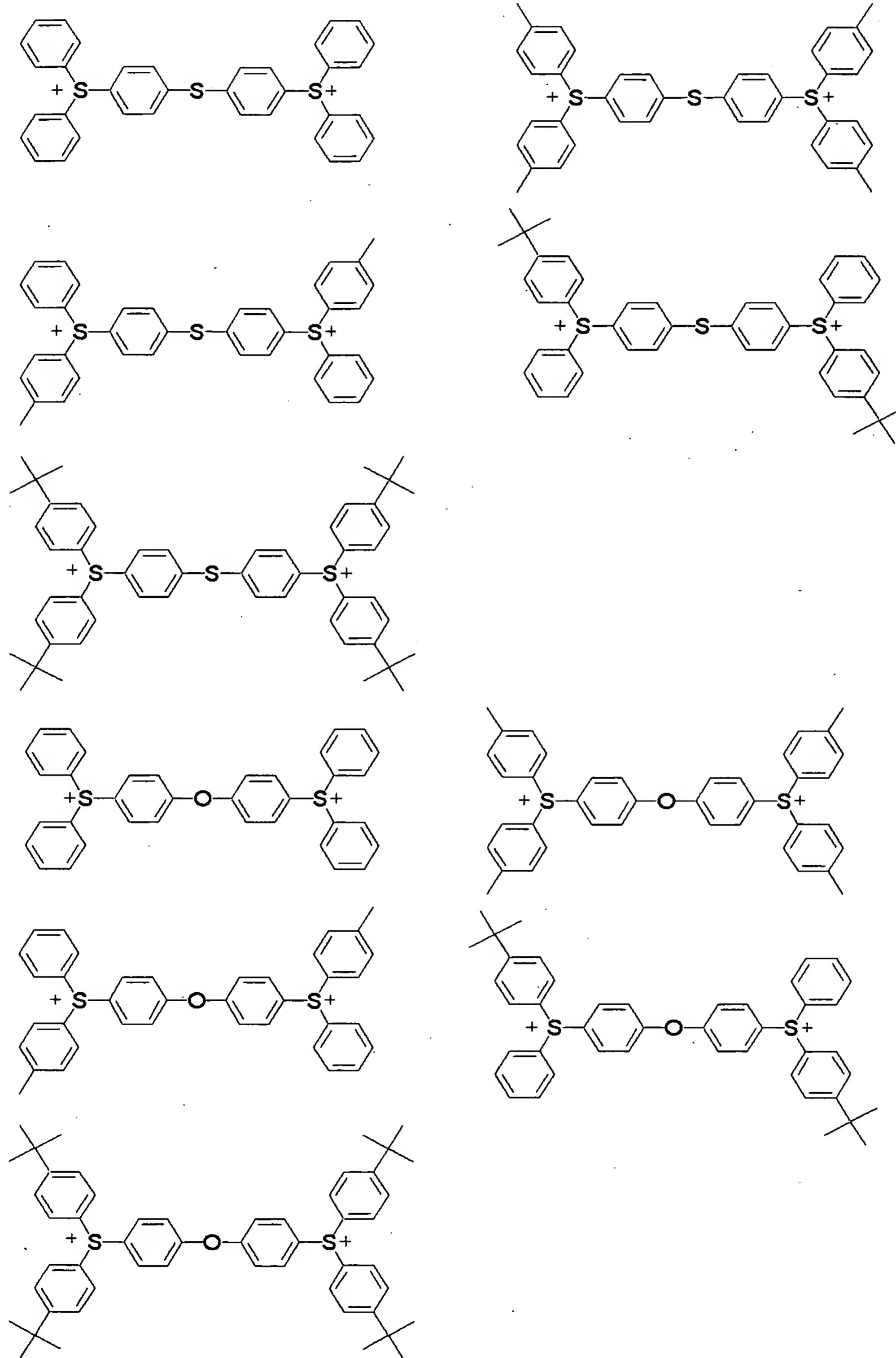
【0029】



[0030]



【0031】



【0032】

本発明の化学增幅型ポジ型レジスト組成物は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、前記の式(I)で示される塩とを含有することを特徴とする。

【0033】

本発明の組成物において、式(I)で示される塩として、 A^+ が前記の(I I a)である塩、 A^+ が(I I b)である塩、 A^+ が(I I c)である塩、 A^+ が(I I d)である塩が好ましい。

式(I I a)において、 P^1 、 P^2 、 P^3 は、互いに独立に水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。

式(I I b)において、 P^4 及び P^5 は、互いに独立に水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。

P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 及び P^5 の具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

【0034】

また、(I I c)において、 P^6 、 P^7 は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又は P^6 と P^7 とが結合して炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-CH_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。

P^8 が水素原子を表し、 P^9 が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、置換されていても良い芳香環基を表すか、又は P^8 と P^9 とが結合して脂環式炭化水素基を表す。

具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、またシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

【0035】

また、(II d)において、 $P^{10} \sim P^{21}$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。該アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合には直鎖でも分岐していてよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、などが挙げられ、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシなどが挙げられる。Yは硫黄原子もしくは酸素原子を表す。mは0又は1を表す。

【0036】

次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂成分について説明する。この樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する。化学增幅型ポジ型レジスト用の樹脂は、それ自体ではアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ水溶液に可溶性となるものである。本発明における酸に不安定な基も、このように従来から知られている各種のものであることができる。

酸に不安定な基として具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエス

テル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。

このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよい。

【0037】

このようなモノマーのうち、酸の作用により解離する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。

このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、 α -クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、 α -クロロアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、などが挙げられる。

とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルや α -クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルや α -クロロアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチル、 α -クロロアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、 α -クロロアクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、などが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル又は α -クロロアクリル酸2-

－エチル－2－アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。本発明において、必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0038】

(メタ) アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは、通常、2-アルキル-2-アダマンタノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0039】

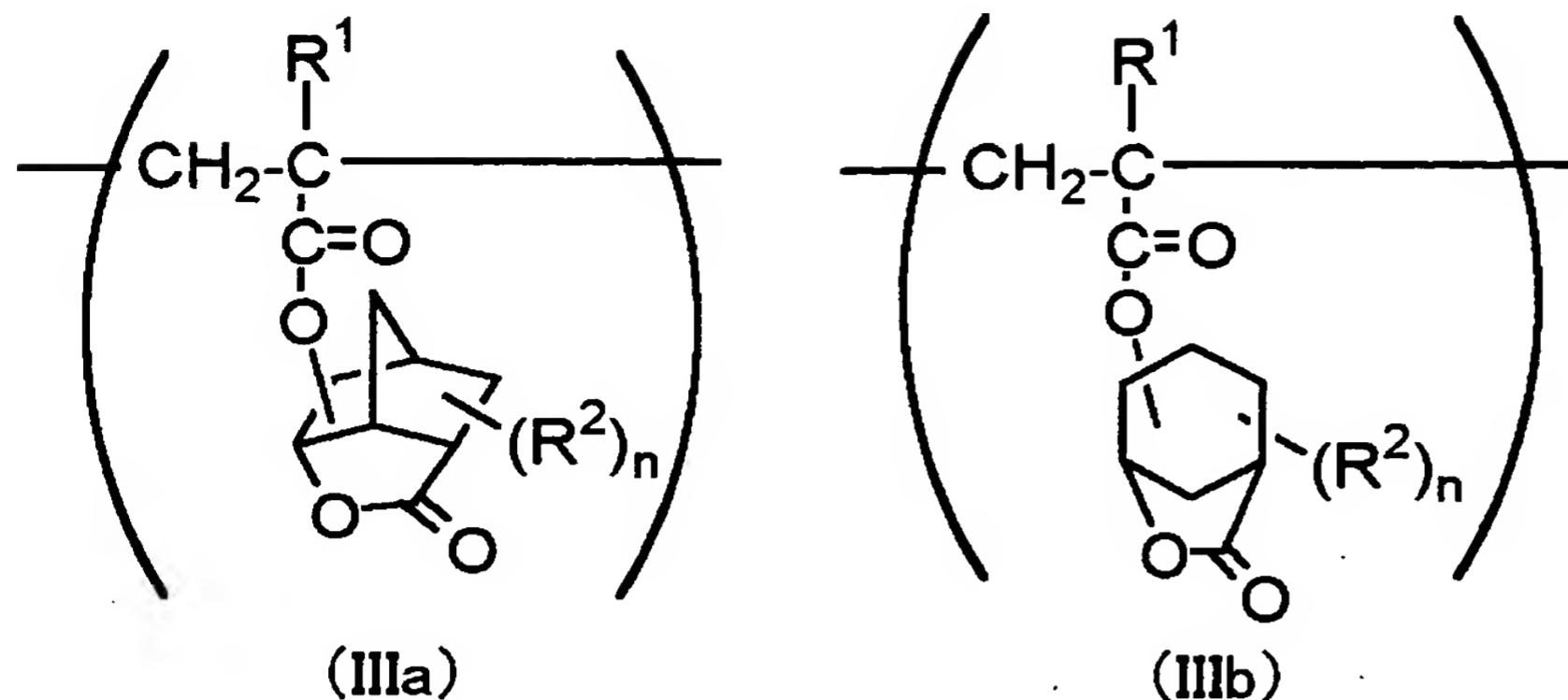
本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位の他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有し得る他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。

A_rF露光の場合は、光吸收が大きくて好ましくはないが、K_rF露光の場合は光吸收の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

【0040】

特に、本発明における樹脂において、酸に不安定な基を持つ重合単位のほかに、さらに、p-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、m-ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンから導かれる重合単位、下式(IIIa)で示される重合単位及び(IIIb)で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも1種の重合単位を含有することは、レジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0041】



(式中、 R^1 、 R^2 は、互いに独立に水素原子、メチル又はトリフルオロメチル又はハロゲンを表し、 n は、1～3の整数を表す。)

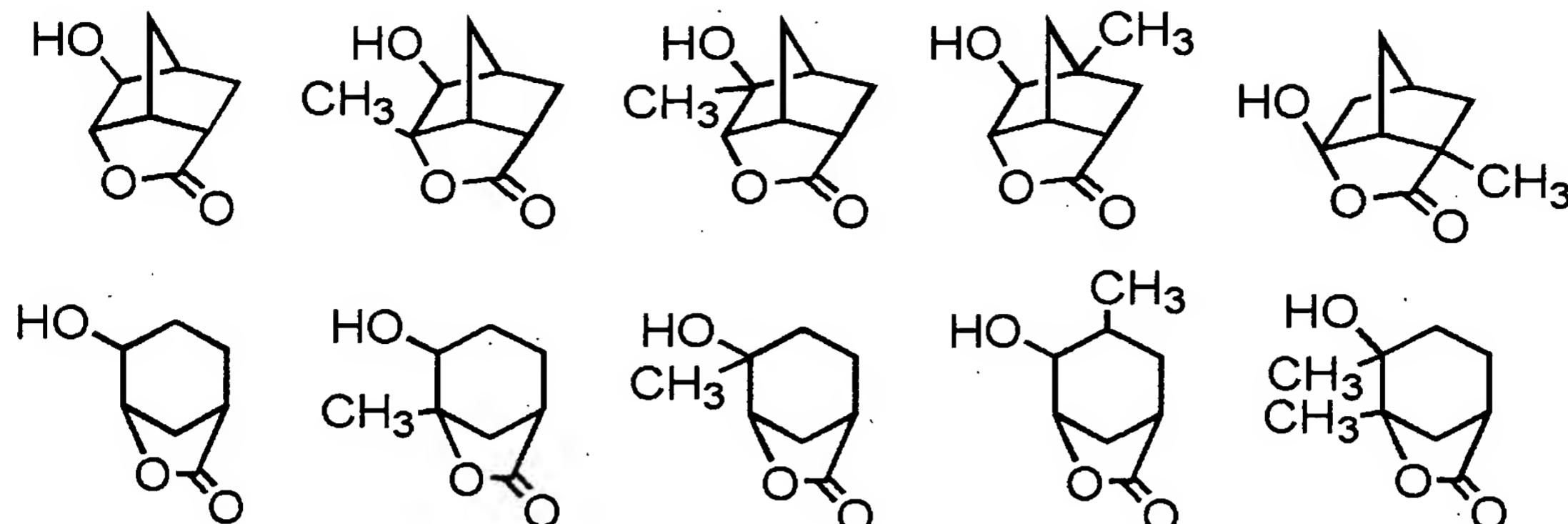
【0042】

(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。

また、(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -もしくは β -ブロモ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -もしくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

式(IIIa)、(IIIb)で示される重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

【0043】



【0044】

(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、 α - (メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、 β - (メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、式 (IIIa)、(IIIb) で示される重合単位は、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上するだけでなく、レジストの解像性の向上にも寄与する。

【0045】

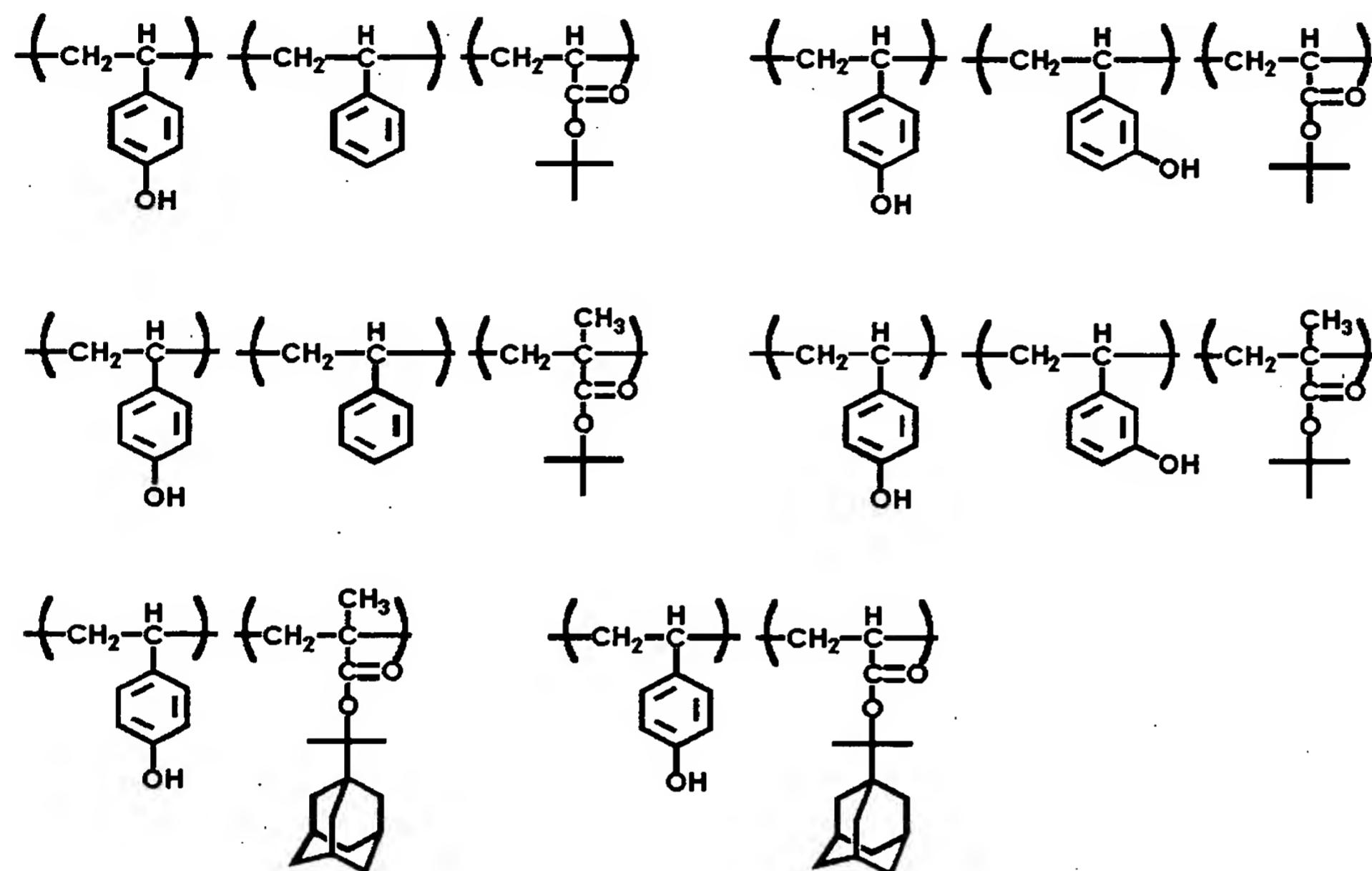
ここで、(メタ) アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0046】

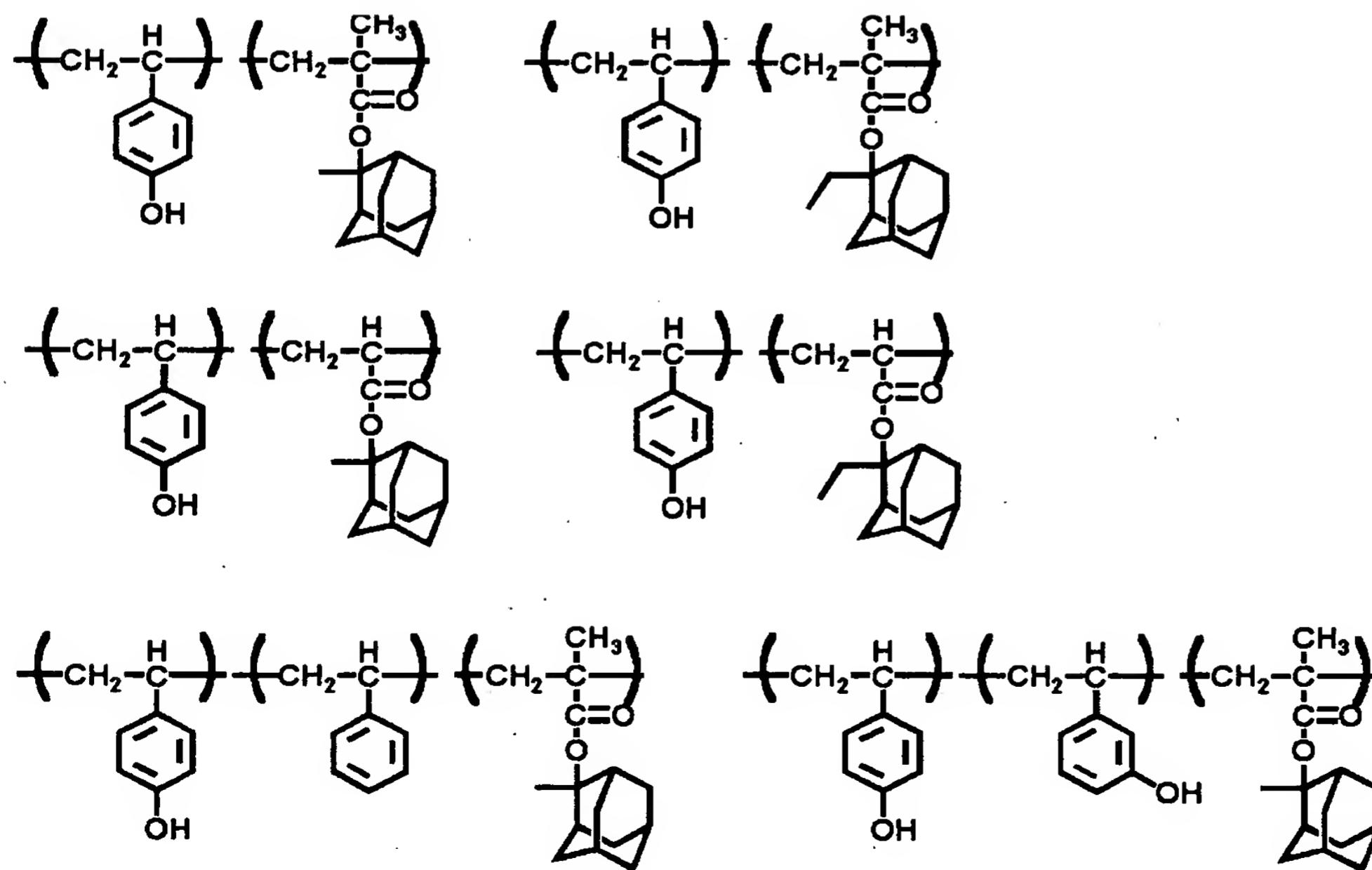
KrFエキシマレーザー露光の場合は、樹脂の重合単位として、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いても充分な透過率を得ることができる。具体的には、以下に示されるような p-又は m-ヒドロキシスチレン共重合樹脂が挙げられる。

このような共重合樹脂を得る場合は、該当する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

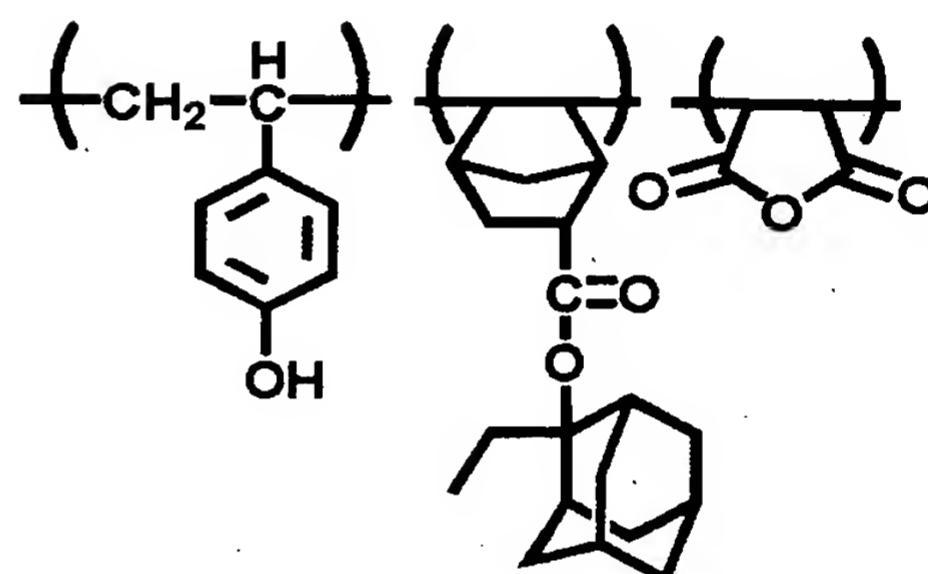
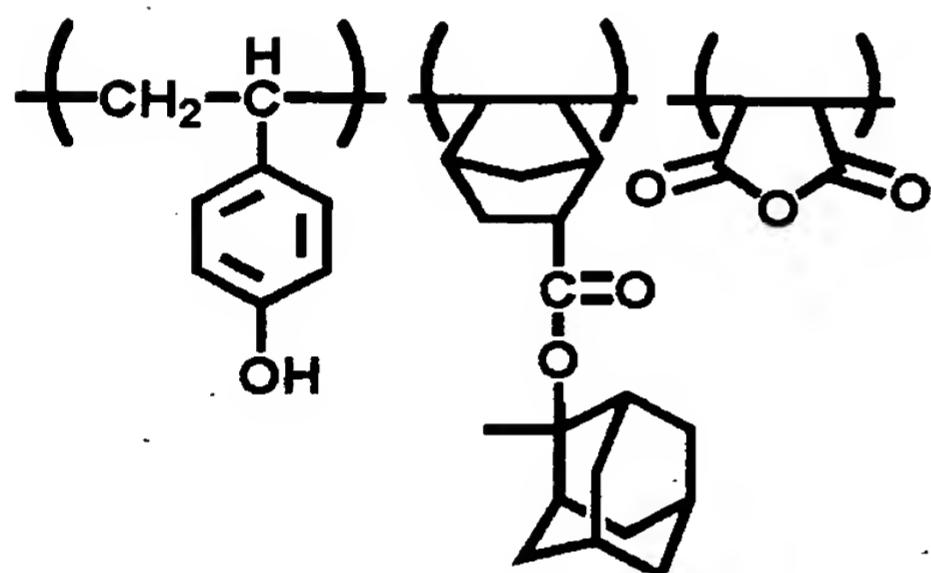
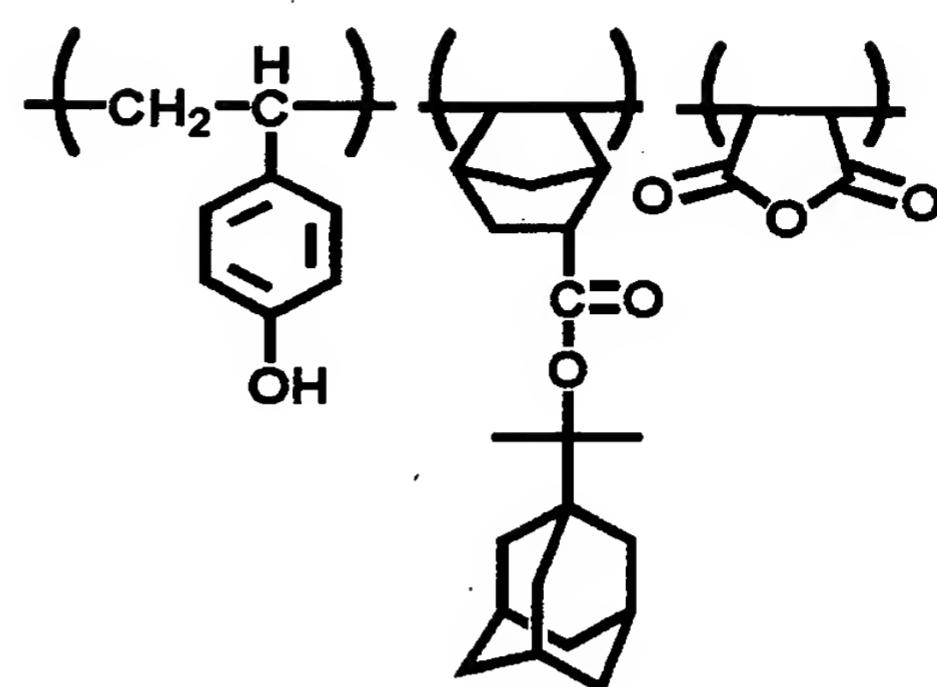
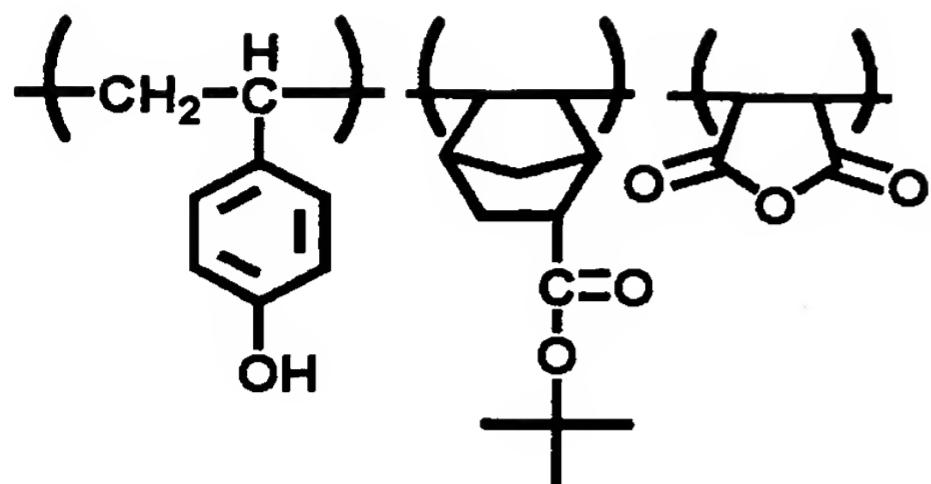
【0047】



【0048】



【0049】



【0050】

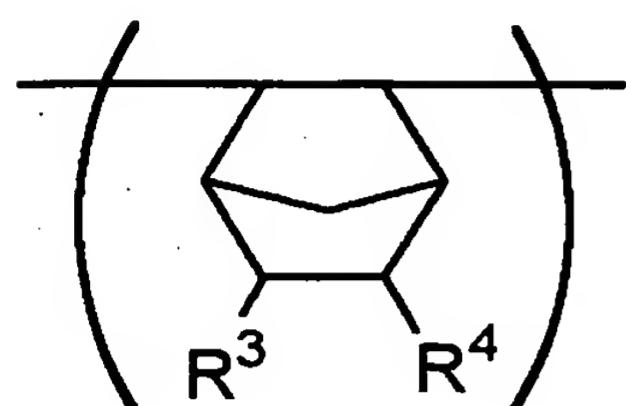
これらの場合、酸に不安定な基としては、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルを用いるほうが、ドライエッティング耐性の面で有利である。

【0051】

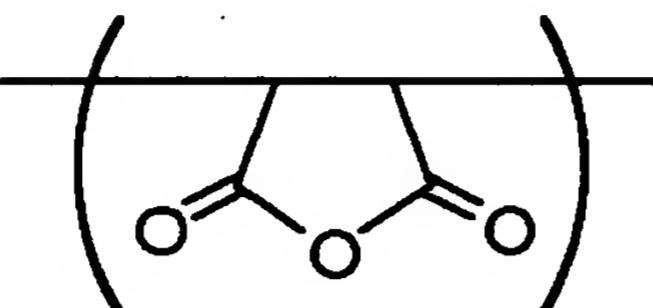
また、2-ノルボルネンの重合単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッティング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(VII)で表すことができる。また脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成される

ものであり、それぞれ式(VIII)及び(IX)で表すことができる。

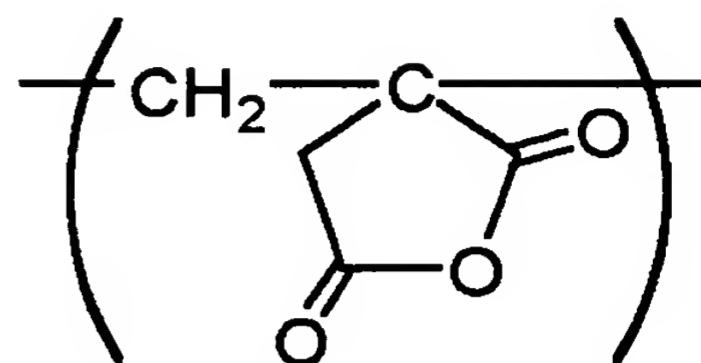
[0 0 5 2]



(VII)



(VIII)



(IX)

[00531]

ここで、式 (VII) 中の R^3 及び R^4 は、互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノもしくは基 $-COOZ$ (Z はアルコール残基である) を表すか、又は R^3 と R^4 が一緒になって、 $-C(=O)OC(=O)-$ で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。

R^3 及び／又は R^4 がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。

R^3 及び／又は R^4 が基-COOZである場合は、カルボキシルがエステルとなつものであり、Zに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されてもよい炭素数1～8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。

そこで、 R^3 及び／又は R^4 が $-COOZ$ で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0054】

また式(VII)で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0055】

2-ノルボルネン、
 2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸-*t*-ブチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、
 5-ノルボルネン-2-メタノール、
 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物など。

【0056】

本発明で用いる樹脂は、パターニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、樹脂の全重合単位中の酸に不安定な基を持つ重合単位を10~80%の範囲で含有することが好ましい。

そして、酸に不安定な基として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルから導かれる重合単位を用いる場合は、該重合単位が樹脂の全重合単位のうち15%以上となるようにすることが有利である。

また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、式(IIIa)、(IIIb)で示される重合単位、ヒドロキシスチレンから導かれる重合単位、式(VII)で示される重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物から導かれる重合単位である式(VIII)で示される無水マレイン酸から導かれる重合単位、式(IX)で示される無水イタコン酸から導かれる重合単位などを存在させる場合は、それらの重合単位の合計が、樹脂の全重合単位のうち20~90%の範囲となるようにすることが好ましい。

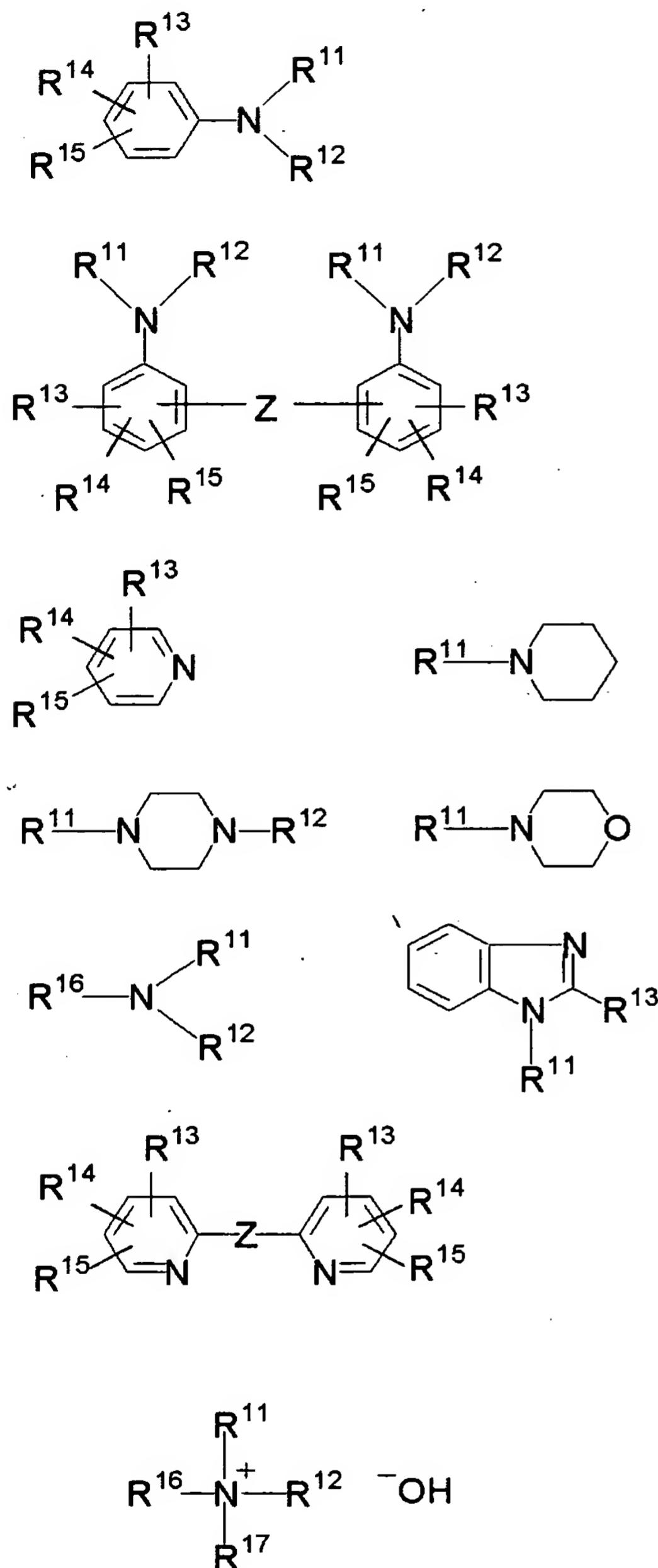
【0057】

なお、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0058】

また、本発明の化学增幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0059】



【0060】

式中、R¹¹、R¹²及びR¹⁷は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されてい

てもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

R^{16} は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。

Zは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、 $R^{11} \sim R^{17}$ において、直鎖構造と分岐構造の両方をとり得るものについては、そのいずれでもよい。

【0061】

このような化合物として、具体的には、ヘキシリルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシリルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリ

ジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、トリイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、2,6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ビピリジン、2,2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1,2-ジ(2-ピリジル)エタン、1,2-ジ(4-ピリジル)エタン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1,2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4,4'-ジピリジルスルフィド、4,4'-ジピリジルジスルフィド、1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2,2'-ジピコリルアミン、3,3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

【0062】

さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0063】

本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80~99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1~20重量%程度の範囲で含有することが

好ましい。

また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。

本発明の組成物は、また、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0064】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンドルコートィングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。

例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンのケトン類； γ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0065】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むもの

である。

【0066】

【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

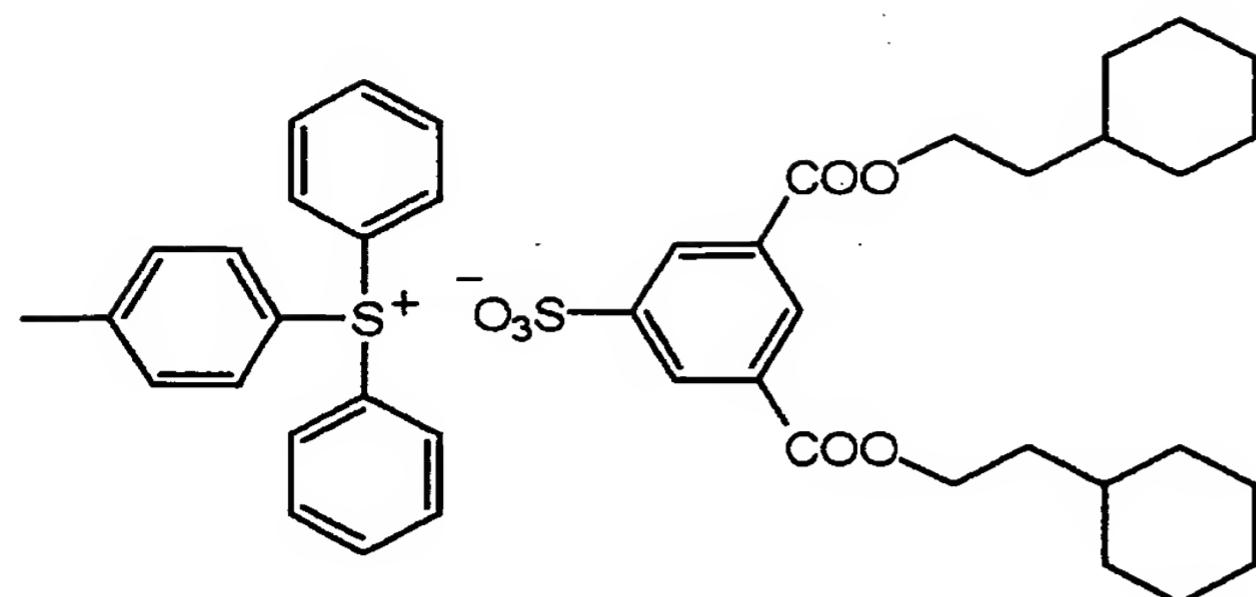
【0067】

酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

フラスコに5-スルホイソフタル酸6部、シクロヘキサンエタノール50部を仕込み、135°C～140°Cで9時間攪拌した。冷却後、ジメチルスルホキシド50部、メタノール10部、ノルマルヘプタン200部を加え、攪拌・静置すると、二層に分離し、下層をさらにノルマルヘプタンで2度洗浄した。得られた溶液を濃縮し、ノルマルヘプタン、メタノールを除去した。得られた溶液に酸化銀を3.0部添加し、室温で16時間攪拌した。その後、ろ過し、ろ液を攪拌しながら、p-トリルジフェニルスルホニウム アイオダイド8.67部とメタノール86.7部の混合溶液を添加した。滴下後16時間攪拌し、ろ過後、ろ液に酢酸エチル200部を加え、イオン交換水100部で5回洗浄し、得られた有機層を濃縮した。ここへノルマルヘプタン200部を加え、リパルプ、デカント、濃縮の操作を2回繰り返し、さらにノルマルヘプタン200部を加え、リパルプ、ろ過によって淡黄色結晶を6.24部得た。

この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR（日本電子製“GX-270”）、質量分析（LCはHP製1100、MASSはHP製LC/MSD）で確認した。

【0068】



【0069】

¹H-NMR (クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm)
 0.94-1.00 (m, 4H); 1.14-1.26 (m, 6H); 1.41-1.44 (m, 2H); 1.62-1.76 (m, 14H); 2.44 (s, 3H); 4.33 (t, 4H); 7.46 (d, 2H); 7.65-7.77 (m, 12H); 8.61 (s, 1H); 8.77 (d, 2H)

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 277.2

MS (ESI (-) Spectrum) : M- 465.2

【0070】

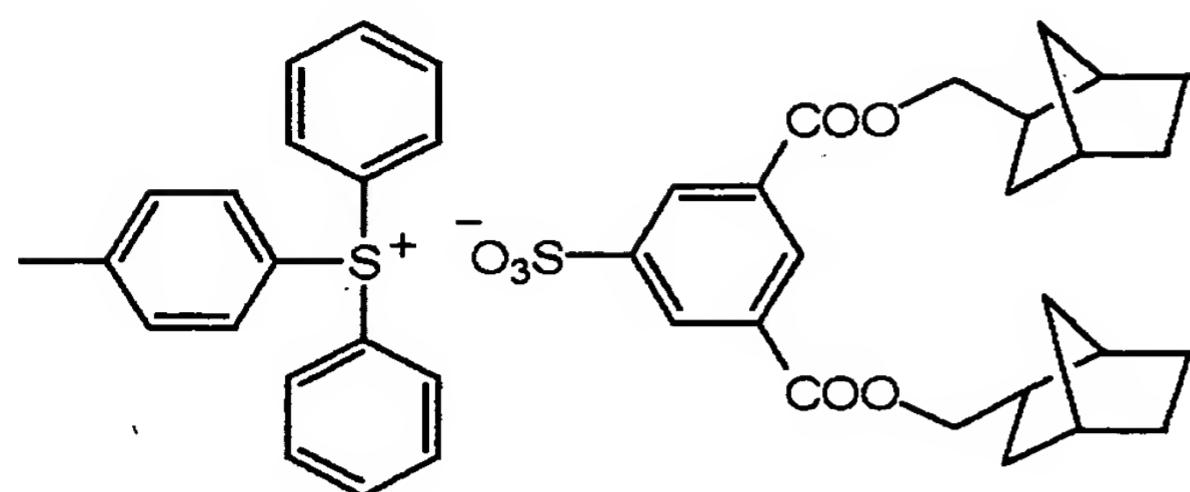
酸発生剤合成例2：酸発生剤B2の合成

フラスコに5-スルホイソフタル酸20.0部、2-ノルボルナンメタノール18.0部、トルエン80.0部を仕込み、攪拌しながら、4時間還流脱水した。反応後冷却し、その反応溶液をノルマルヘプタン500部にチャージした。1時間攪拌後、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥し、ジエステル体24.4部を得た。このジエステル体15部をメタノール150部に溶解し、酸化銀を4.5部添加し、室温で12時間攪拌した。その後、ろ過し、ろ液を攪拌しながら、p-トリルジフェニルスルホニウム アイオダイド13.1部とメタノール131部の混合溶液を添加した。12時間攪拌し、ろ過後、ろ液に酢酸エチル200部を加え、イオン交換水100部で5回洗浄し、得られた有機層をろ過後、濃縮した。ここへノルマルヘプタン300部を加え、リパルプ、デカント、濃縮の操作を7回繰り返し、さらにノルマルヘプタン300部を加え、リパルプ、濃縮乾固によって褐色結晶を15.0部得た。

この化合物が次式で示される構造を有することを、質量分析 (LCはHP製1

100、MASSはHP製LC/MSD)で確認した。

【0071】



【0072】

MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 277.2

MS (ESI (-) Spectrum) : M- 461.2

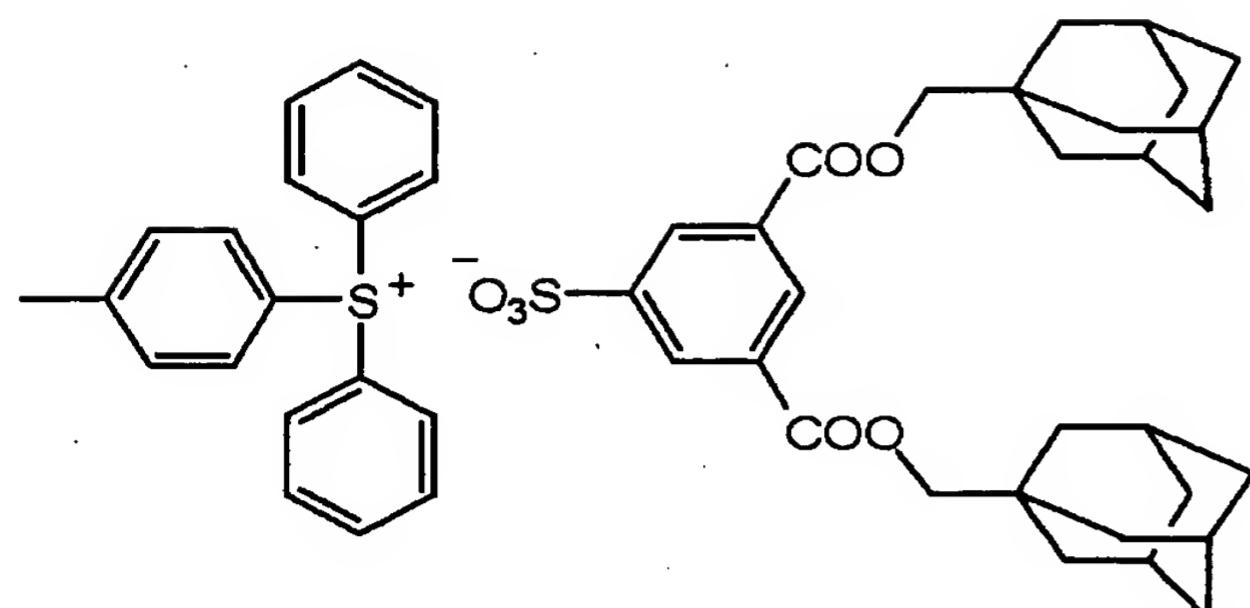
【0073】

酸発生剤合成例3：酸発生剤B3の合成

フラスコに1-アダマンタンメタノール30.0部、トルエン180部を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した。ここに5-スルホイソフタル酸25.2部を加え、6時間還流脱水した。反応後冷却し、その反応溶液をノルマルヘプタン1000部にチャージした。1時間攪拌後、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥し、ジエステル体40.0部を得た。このジエステル体39.0部をメタノール234部に溶解し、酸化銀を12.5部添加し、室温で12時間攪拌した。その後、ろ過し、ろ液を攪拌しながら、メタノール95.0部、クロロホルム190部を加え、さらにp-トリルジフェニルスルホニウム アイオダイド23.7部とメタノール237部の混合溶液を添加した。12時間攪拌し、ろ過後、ろ液を濃縮し、酢酸エチル500部を加え、イオン交換水125部で3回洗浄し、得られた有機層をろ過後、濃縮した。ここへ酢酸エチル20部、tert-ブチルメチルエーテル150部を加え、リパルプ後ろ過し、減圧乾燥することにより白色結晶を35.7部得た。

この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR(日本電子製“GX-270”)、質量分析(LCはHP製1100、MASSはHP製LC/MSD)で確認した。

【0074】



【0075】

¹H-NMR (クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm)
 1.62-1.75 (m, 24H); 1.98 (brs, 6H); 2.44 (s, 3H); 3.93 (s, 4H); 7.46 (d, 2H); 7.64-7.80 (m, 12H); 8.63 (t, 1H); 8.79 (d, 2H)
 MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 277.2
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 541.2

【0076】

酸発生剤中間体合成例

(1) 4-クロロ-3, 5-ジニトロ安息香酸50部、98%硫酸0.3部、シクロヘキシリエタノール78部、スルホラン50部を加え、減圧下で100~110℃まで昇温し8~10時間保温した。4-クロロ-3, 5-ジニトロ安息香酸の消失を高速液体クロマトグラフィーで確認した後、常圧で室温まで冷却しメタノール240部投入し約0.5時間攪拌した。結晶を濾過、メタノール40部で洗浄し、乾燥して、4-クロロ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステル58gを得た（純度98%、收率81%）。

(2) 4-クロロ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステル50部にアセトニトリル157部に溶解し、亜硫酸ナトリウム35.4部を水72部に溶かした溶液を室温で滴下した。その混合溶液にアセトニトリルを1965部を少量ずつ加え、さらにその混合溶液に水500部を加えて均一状態とした。この溶液を80℃まで昇温し、3時間保温した。4-クロロ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステルの消失を高速液体クロマトグラフィーで確認した後、80℃で減圧下に濃縮乾涸した。室温でメタノールを80部加え0

5時間攪拌し、析出している結晶を濾過し、メタノール40部で洗浄し、濾液を80℃で濃縮し、黄色の結晶を得た。更にイソプロパノール400mlを加えて共沸脱水を行い、濾過、イソプロパノール200mlで洗浄し、乾燥して、4-スルホ-3,5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステル ナトリウム塩42.2部得た（純度90.7%、収率70%）。

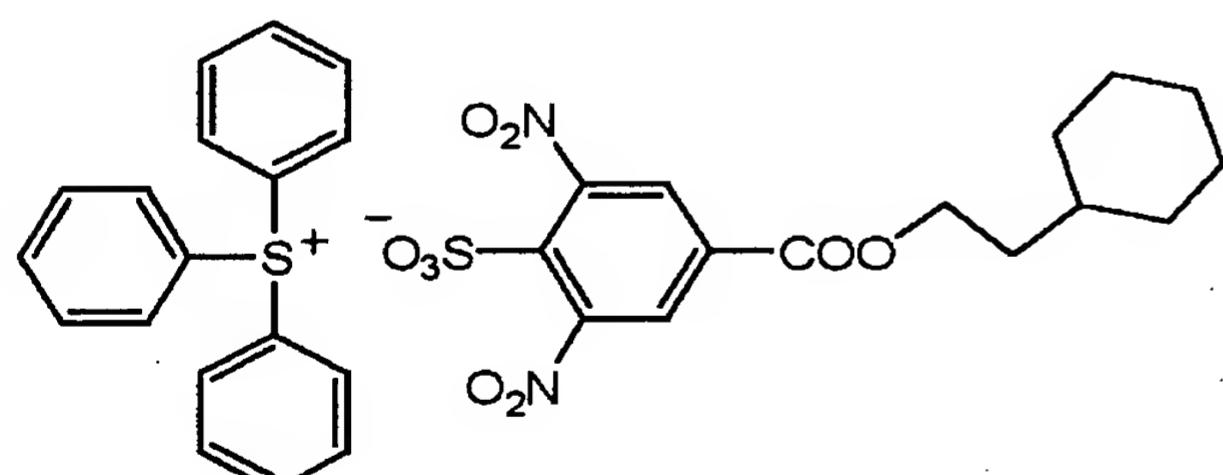
【0077】

酸発生剤合成例4：酸発生剤B4の合成

上記、酸発生剤中間体合成例（2）で得られた4-スルホ-3,5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステル ナトリウム塩を5.0部仕込み、水50.0部、ジメチルホルムアミド50.0部、メタノール50.0部に溶解させた。この溶液に、トリフェニルスルホニウム クロライド3.5部と水50.0部の混合溶液を添加した。12時間攪拌後、ろ液を濃縮し、クロロホルム200部に溶解させ、イオン交換水でクロロホルム層を洗浄し、得られた有機層を濃縮した。ここへtert-ブチルメチルエーテル50部を加え、リバブル後、ろ過し、減圧乾燥することにより白色結晶を3.6部得た。

この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR（日本電子製“GX-270”）で確認した。

【0078】



【0079】

¹H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン)：δ (ppm)
0.91-1.03 (m, 2H); 1.13-1.28 (m, 3H); 1.36-1.45 (m, 1H); 1.63-1.80 (m, 7H); 4.40 (t, 2H); 7.62-7.78 (m, 15H); 8.17 (d, 2H)

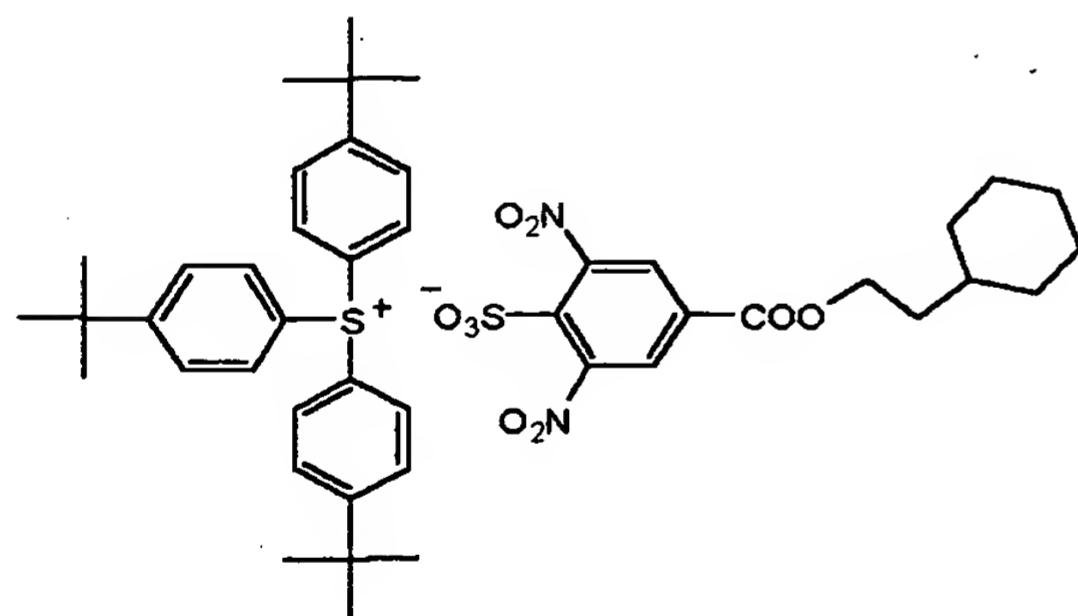
【0080】

酸発生剤合成例5：酸発生剤B5の合成

(1) 4-スルホ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステルナトリウム塩11.20部をイオン交換水60部、メタノール60部に溶解し、32.07部のイオン交換樹脂（デュオライト C20 H型）に3回通液した。濃縮してメタノールを除去した後凍結乾燥することにより4-スルホ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステルを9.87部得た。

(2) 四つ口フラスコに4-スルホ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステル3.00部、イオン交換水50部、メタノール30部を仕込み、ここに酸化銀0.92部を添加し15時間攪拌した。自然濾過した後、ここにトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムアイオダイド4.17部、メタノール42部を添加して15時間攪拌した。クロロホルム200部加えたのち分液し、水層をクロロホルム50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水60部で3回洗浄を行った。その後濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル100部を加えることで析出物を得た。これを濾別、乾燥することで目的物5.26部を得た。この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0081】



【0082】

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド-^d₆、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm)

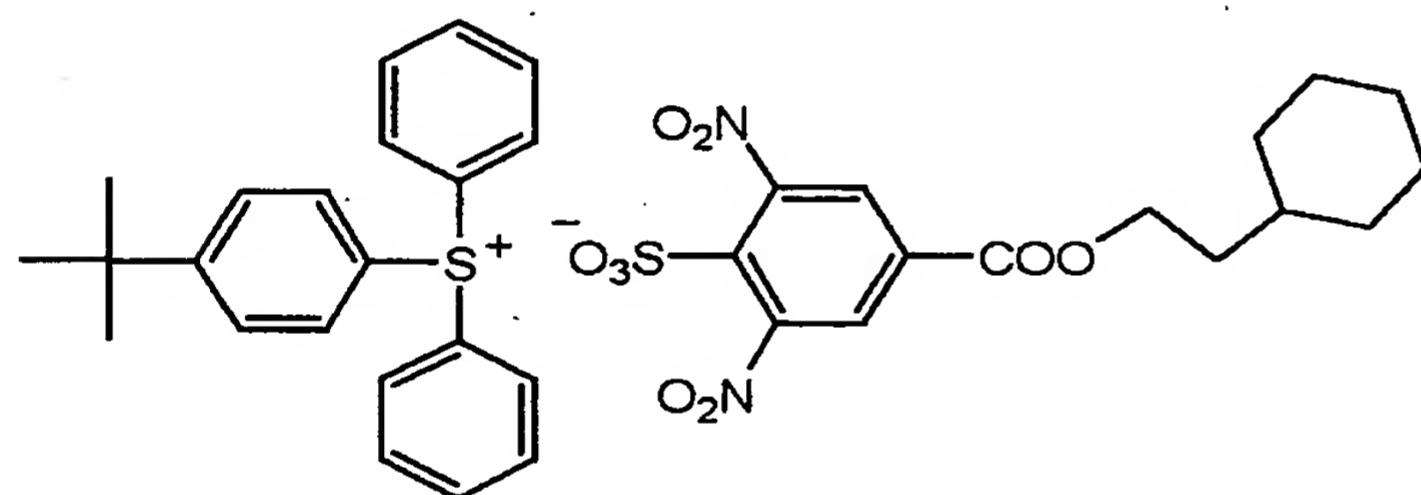
0.87-0.99 (m, 2H); 1.09-1.42 (m, 33H); 1.55-1.73 (m, 5H); 4.37 (t, 2H); 7.77-7.85 (m, 12H); 8.35 (s, 2H)

【0083】

酸発生剤合成例6：酸発生剤B6の合成

四つ口フラスコに4-スルホ-3, 5-ジニトロ安息香酸シクロヘキシリエチルエステル3.50部、イオン交換水50部、メタノール35部を仕込み、ここに酸化銀1.07部を添加し15時間攪拌した。自然濾過した後、ここにtert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムアイオダイド3.88部、メタノール20部を添加して15時間攪拌した。クロロホルム200部加えたのち分液し、水層をクロロホルム50部で2回抽出した。有機層を合わせてイオン交換水60部で3回洗浄を行った。その後濃縮し、tert-ブチルメチルエーテル100部を加え、リパルプ、デカント、濃縮、乾燥することで目的物4.81部を得た。この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR（日本電子製“GX-270”）で確認した。

【0084】



【0085】

¹H-NMR（ジメチルスルホキシド-d₆、内部標準物質テトラメチルシラン）：δ（ppm）

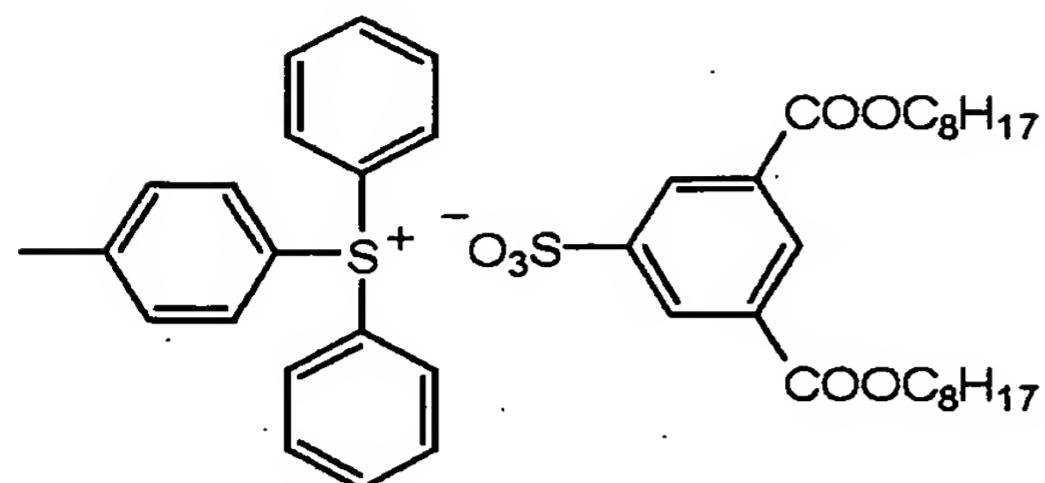
0.87-0.99（m, 2H）；1.10-1.74（m, 20H）；4.35（t, 2H）；7.74-7.90（m, 14H）；8.33（s, 2H）

【0086】

酸発生剤合成例7：酸発生剤C1の合成

酸発生剤合成例1のシクロヘキサンエタノールの代わりにn-オクタノールを用い、黄色油状物を得た。この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR（日本電子製“GX-270”）、質量分析（LCはHP製1100、MASSはHP製LC/MSD）で確認した。

【0087】



【0088】

¹H-NMR (クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン) : δ (ppm)
 0.89 (t, 6H); 1.19-1.39 (m, 20H); 1.72(dd, 4H); 2.44 (s, 3H); 4.29 (t, 4H); 7.46 (d, 2H); 7.62-7.77 (m, 12H); 8.62 (s, 1H); 8.79 (d, 2H)
 MS (ESI (+) Spectrum) : M+ 277.2
 MS (ESI (-) Spectrum) : M- 469.2

【0089】

樹脂合成例1：樹脂A1の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルネンラクトン、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンをモル比35:40:25(12.42g:12.70g:5.58g)で仕込み、そこにD.O.Xを全モノマーの1.0重量倍(30.70g)加え、溶液とした。更に開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%(0.70g)加え、溶液とした。別途、1,4-ジオキサンを全モノマーの1.5重量倍(46.04g)を仕込み、その後、87℃に昇温し、そこに、上記モノマー溶液を87℃、1時間で仕込み、同温度で5時間攪拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈澱させる作業を3回行い精製し、乾燥したところ、平均分子量約8900の下記の共重合体25.4g(収率82.7%)を得た。これを樹脂A1とする。

【0090】

樹脂合成例2：樹脂A2の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンを、5:

2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:7.3部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80°Cで約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。これを樹脂A2とする。

【0091】

また、樹脂A3は三菱レイヨン社製IHM-55-10Kを使用して実験を行った。

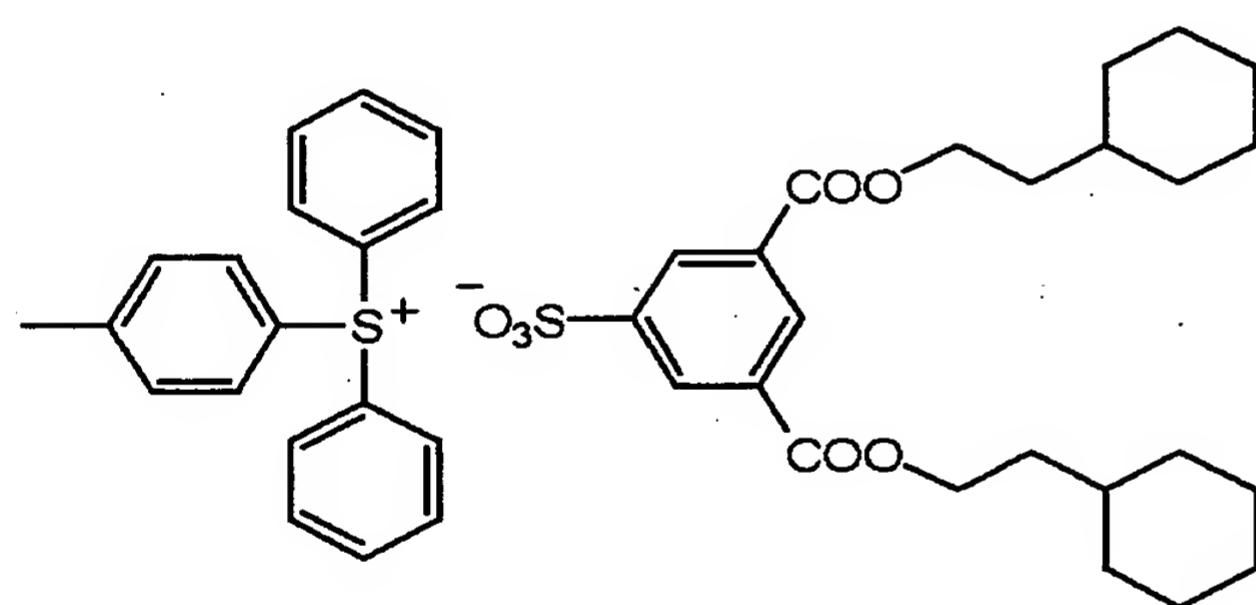
【0092】

次に、以上の各樹脂のほか、以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

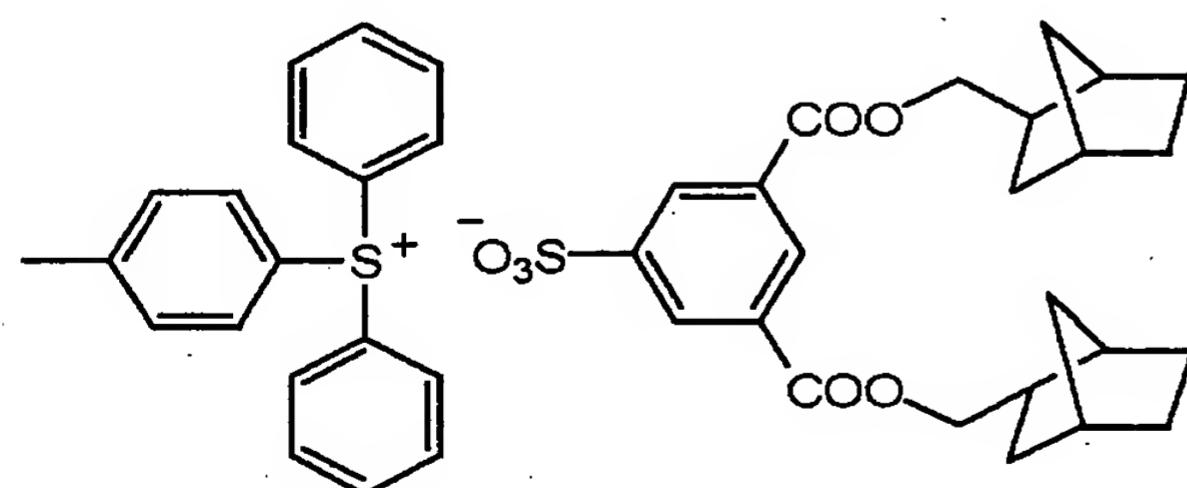
【0093】

<酸発生剤>

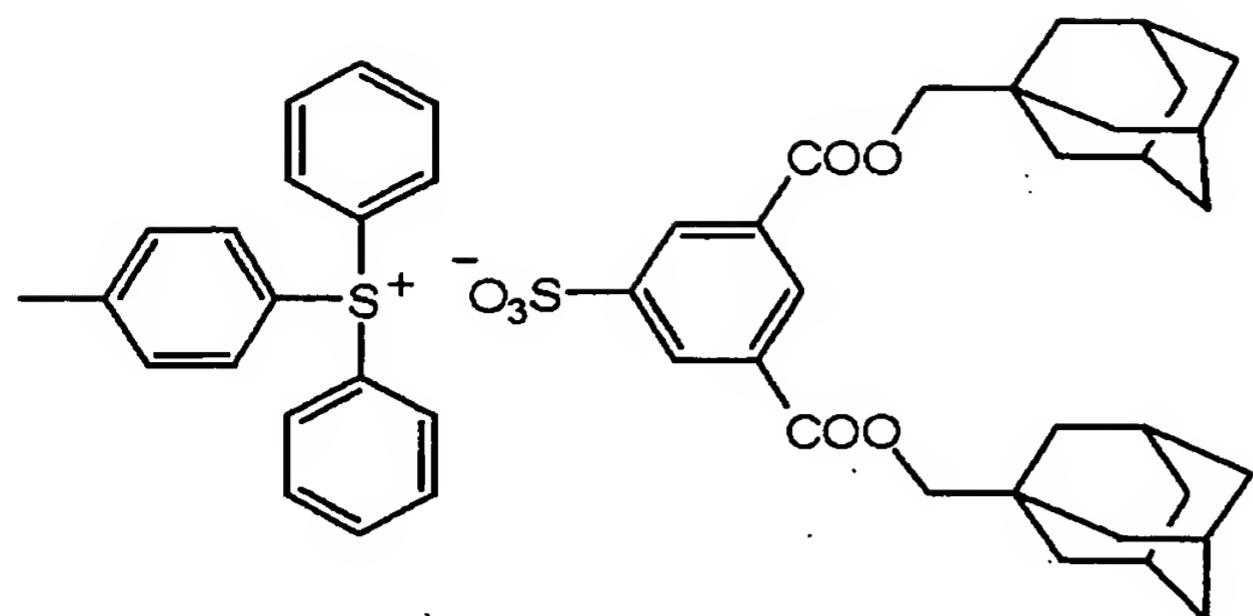
B1 :



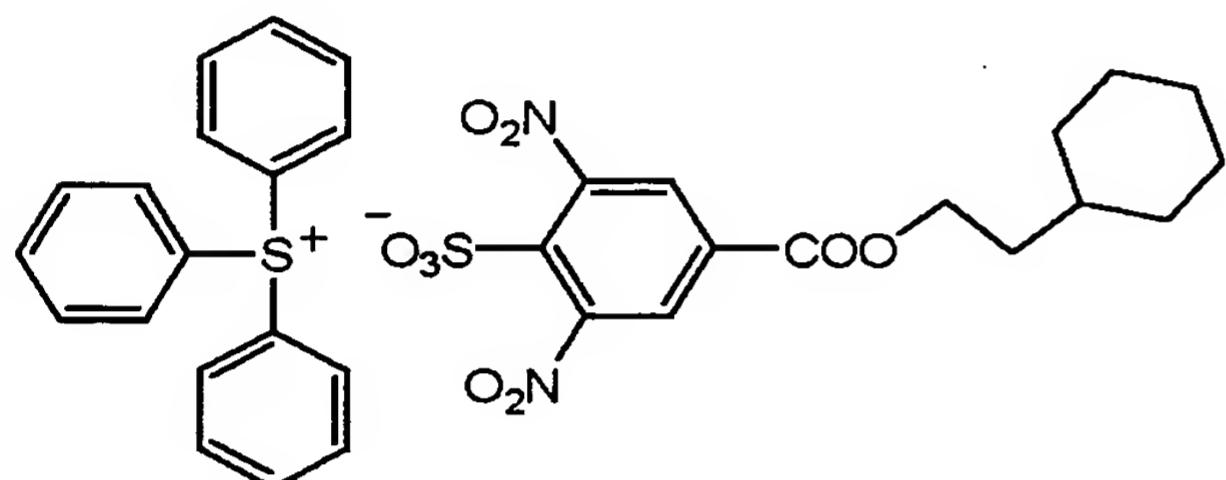
B2 :



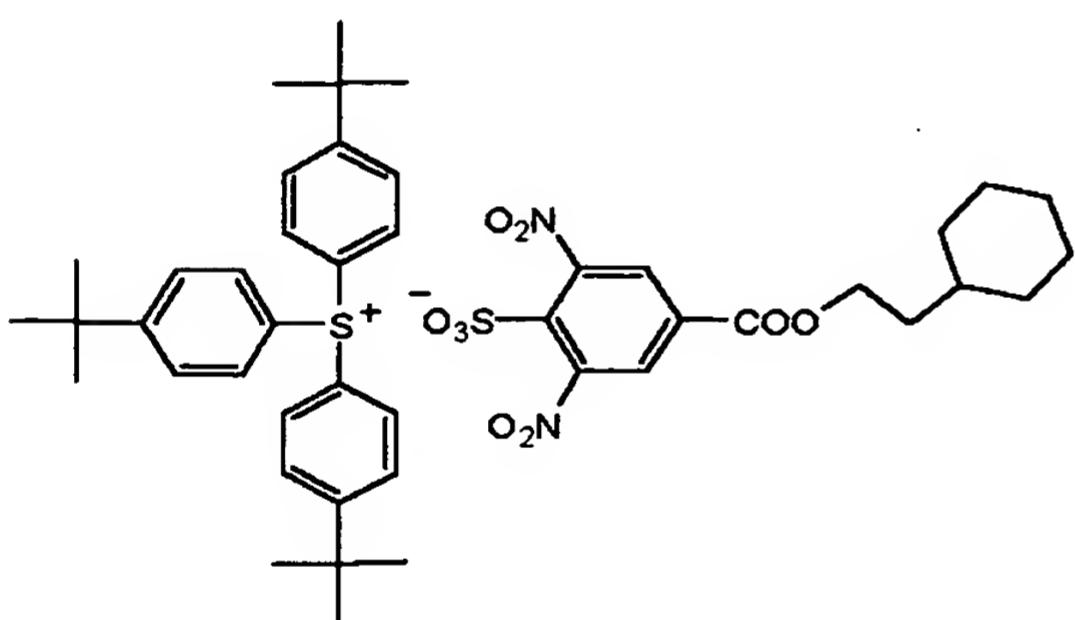
B3 :



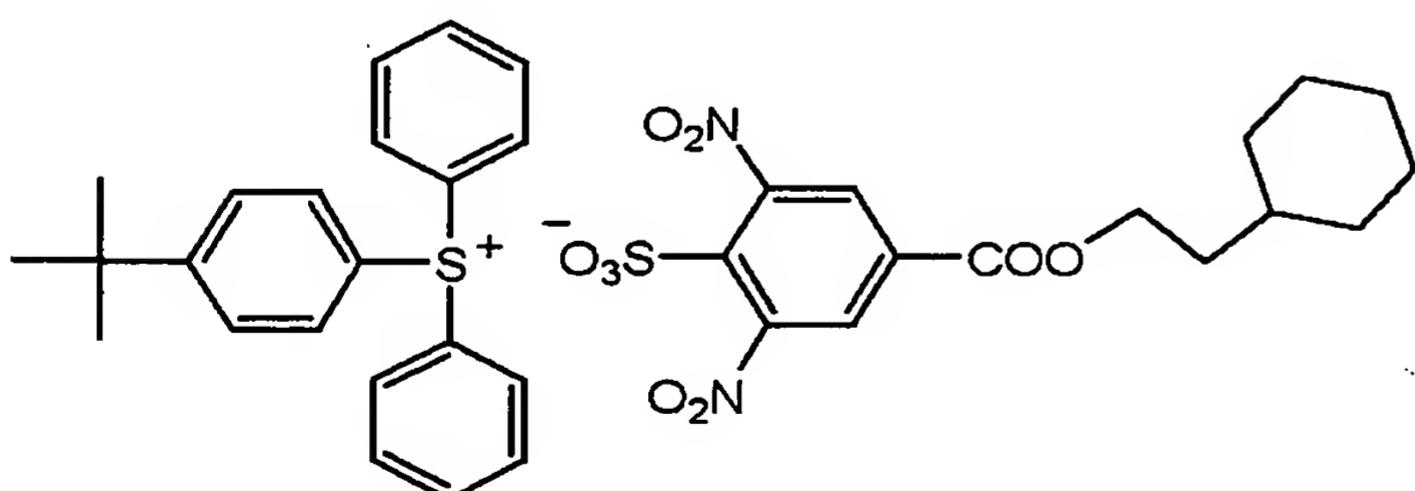
B4 :



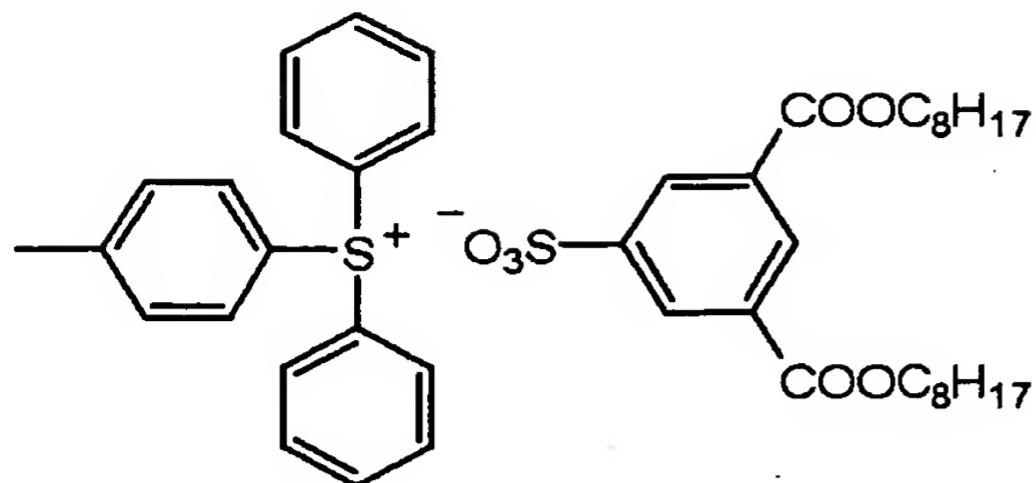
B5 :



B6 :



C1 :



<クエンチャー>

D1 : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

<溶剤>

E1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 26部

2-ヘプタノン 26部

 γ -ブチロラクトン 3部

E2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57部

 γ -ブチロラクトン 3部

【0094】

実施例1及び比較例1

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0095】

樹脂（種類及び量は表1記載）

酸発生剤（種類及び量は表1記載）

クエンチャー（種類及び量は表1記載）

溶剤（種類及び量は表1記載）

【0096】

シリコンウェハーにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“ARC-29A-8”を塗布して215°C、60秒の条件でベークすることによって厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.30 μ mまたは0.25 μ mとなるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1の「PB」の欄に示す温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれの

ウェハーに、ArFエキシマステッパー [(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、2/3Annular] を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後は、ホットプレート上にて表1の「P E B」の欄に示す温度で60秒間ポストエキスポジヤーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

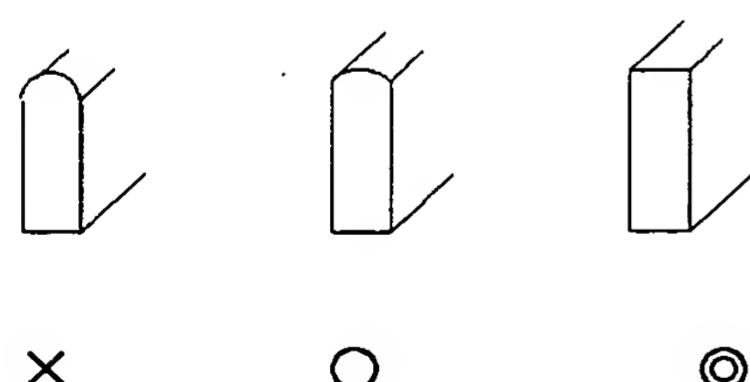
有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

【0097】

実効感度： 0.13 μmのラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

レジスト形状： パターンのトップ形状が丸いものを×、やや丸いものを○、矩形のものを◎で表示した。



【0098】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	溶剤	P B	P E B	評価膜厚 (μ m)
実施例 1	A1/10部	B1/0.27部	D1/0.0075部	E1	140°C	125°C	0.30
実施例 2	A1/10部	B3/0.3 部	D1/0.0075部	E1	140°C	125°C	0.30
実施例 3	A2/10部	B1/0.27部	D1/0.0075部	E2	140°C	125°C	0.25
実施例 4	A2/10部	B2/0.27部	D1/0.0075部	E2	140°C	125°C	0.25
実施例 5	A2/10部	B3/0.3 部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
実施例 6	A3/10部	B1/0.27部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
実施例 7	A3/10部	B2/0.27部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
実施例 8	A3/10部	B3/0.3 部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
実施例 9	A2/10部	B4/0.24部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
実施例 10	A2/10部	B5/0.30部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
実施例 11	A2/10部	B6/0.26部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
比較例 1	A1/10部	C1/0.27部	D1/0.0075部	E1	140°C	125°C	0.30
比較例 2	A2/10部	C1/0.27部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25
比較例 3	A3/10部	C1/0.27部	D1/0.0075部	E2	140°C	130°C	0.25

【0099】

【表2】

例 No.	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	レジスト形状
実施例 1	23	0.12	○
実施例 2	30	0.12	◎
実施例 3	45	0.12	○
実施例 4	60	0.12	○
実施例 5	75	0.12	◎
実施例 6	27.5	0.12	○
実施例 7	35	0.12	○
実施例 8	45	0.11	◎
実施例 9	27	0.12	◎
実施例 10	51	0.12	○
実施例 11	39	0.12	◎
比較例 1	18	0.12	×
比較例 2	33	0.12	×
比較例 3	21	0.12	×

【0100】

【発明の効果】

本発明の塩は、エネルギー活性であり、レジスト中の構成物として好適に使用できる。また、本発明の化学增幅型のポジ型レジスト組成物は、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与え、かつパターンプロファイルも良好である。したがって、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適しており、工業的価値が大きい。

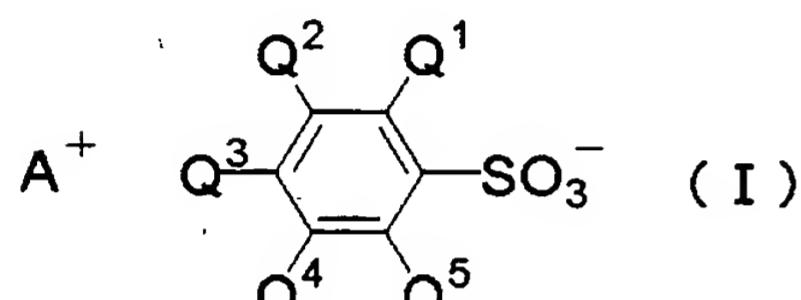
特2002-319504

【書類名】 要約書

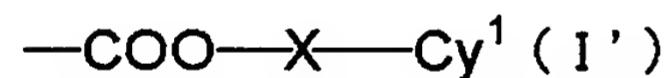
【要約】

【課題】 化学増幅型レジストに使用される新規な塩、及びこれと樹脂成分とを含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した、感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエンジニアフネスを与え、かつパターンプロファイルの良好な化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 [1] 下式(I)で示される塩。



(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～16個の分岐していくてもよいアルキル基、炭素数1～16個のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、ニトロ基又は下式(I')で示される基を表す。ただし、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 及び Q^5 のうち少なくとも一つは、下式(I')で示される基である。 A^+ は、対イオンを表す。)



式中、Xは、アルキレン基、又はチオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでいても良いアルキレン基を表し、 Cy^1 は、炭素数3～20個の脂環式炭化水素基を表す。)

[2] 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び前記[1]に記載の塩を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-319504
受付番号	50201657197
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年11月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】 久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学
知的財産センター株式会社内

【氏名又は名称】 中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友
化学知的財産センター株式会社

【氏名又は名称】 榎本 雅之

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社